

SÉRIE A. N° 1029
N° D'ORDRE :
1865

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Claude BONNIER

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CARBONATES AMMONIACAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 Octobre 1925 devant la Commission d'examen.

MM. LE CHATELIER . *Président.*

FABRY..... }
GUICHARD..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

SÉRIE A. N° 1029

N° D'ORDRE :

1865

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Claude BONNIER

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CARBONATES AMMONIACAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Octobre 1925 devant la Commission d'examen**

MM. LE CHATELIER . *Président.*

FABRY..... }
GUICHARD..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Professeur* Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. } P. PUISEUX.
BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.



	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Géométrie supérieure.
<i>Professeurs</i>	LAPICQUE.....	Physiologie.
	VESSIOI.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY.....	Physique.
	CHARLES PEREZ.....	Zoologie.
	LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géolog. régionale
	LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	PORTIER.....	Physiologie comparée.
	E. BLAISE.....	Chimie organique.
	DANGEARD.....	Botanique.
	MAURAIN.....	Physique du Globe.
	MONTEL.....	Mathématiques générales.
	WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
	DUBOSCO.....	Biologie maritime.
	M. TIFFENEAU.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JULIA.....	Mathématiques générales.
	N.....	Géographie physique.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
	PECHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale
	GUILLET.....	Physique.
	MAUGUIN.....	Minéralogie.
	BLARINGHEM.....	Botanique.
	MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.
<i>Secrétaire</i>	D. TOMBECK.	

A Monsieur HENRY LE CHATELIER

Membre de l'Institut



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CARBONATES AMMONIACAUX

Par M. C. BONNIER

INTRODUCTION

But du présent travail.

L'acide carbonique, l'ammoniaque et l'eau sont des corps dont le rôle dans la chimie naturelle, organique ou inorganique, est considérable. Leurs actions mutuelles règlent le transport de l'ammoniaque dans les eaux naturelles, interviennent dans la décomposition des matières organiques azotées. Dans la chimie industrielle, la formation du bicarbonate d'ammoniaque est à la base de la fabrication de la soude à l'ammoniaque par le procédé Solvay. Enfin, les utilisations des carbonates ammoniacaux, soit pour leurs propriétés chimiques, soit pour leurs propriétés physiques, sont variées : dégraissage des laines et fibres animales, épuration des huiles, réactifs photographiques, pharmacie, boulangerie et pâtisserie, production de mousses dans certains extincteurs d'incendie.

Malgré leur importance relativement grande, les propriétés des carbonates ammoniacaux sont assez mal connues. Je n'en ai étudié ici qu'une petite partie, à savoir la manière dont le bicarbonate d'ammoniaque est décomposé par l'eau et par la chaleur. Les résultats que j'ai obtenus m'ont semblé avoir un double intérêt : d'abord particulier, en ce qu'ils éclairent et précisent numériquement quelques phéno-

mènes sur lesquels on n'avait que des indications vagues ; ensuite général, en ce que leur interprétation est une application des lois de la mécanique chimique.

On trouvera, page 7, le plan de ce travail, et, dans la conclusion, le résumé des résultats obtenus.

Je remercie M. Le Châtelier, qui a dirigé ce travail, et qui m'a conduit, par ses conseils et son enseignement, à redresser bien des erreurs de jugement.

Je remercie aussi M. Marcel Guichard dont les critiques m'ont été très utiles ; et qu'il me soit permis de ne pas oublier mes camarades de laboratoire dont la fréquentation m'a appris bien des choses.

J'exprime toute ma reconnaissance à la fondation Rothschild sans laquelle ce travail n'aurait pu être mené à bien, et particulièrement à M. A. Job, qui s'y est intéressé de très près.

Historique de l'étude des carbonates ammoniacaux.

Je n'entreprends pas d'exposer les travaux de tous ceux qui se sont occupé de cette question. On trouvera des indications suffisantes dans les introductions des Mémoires de Divers, puis de Terres et Weiser.

Les carbonates ammoniacaux sont connus et étudiés depuis longtemps. Citons seulement Black (1756), Priestley (1774), Bergmann (1774), H. Davy (1799), Berthollet (1806), Dalton (1813), J. Davy (1834), Hünetfeld (1836), H. Rose (1839).

Sainte-Claire Deville (*Ann. Ch. Phys.*, 3, 40, 87, 1854) réduit le nombre de carbonates ammoniacaux hydratés à deux, le sesquicarbonat et le bicarbonat. Il en indique les modes de préparation et les formes cristallines.

E. Divers (*J. of Chem. Soc.*, 23, 1870, p. 171), dans un important mémoire, détermine la composition des cinq composés admis encore actuellement ; il en indique les préparation et un grand nombre de propriétés.

Dibbits (*J. prakt. Chemie*, 3 10, 417, 1874) étudie la solubilité dans l'eau et la dissociation des bicarbonates de potassium, sodium et ammonium. Il signale que ces solutions dégagent de l'acide carbonique, et donne quelques mesures de tensions dans des conditions qu'il reconnaît être mal définies.

Berthelot et André (*C. R.*, 103, 665, 1886). Je reviendrai plus loin sur ce mémoire, qui a inspiré mes premières expériences.

Berthelot (*Mécanique chimique*, II, p. 231), indique, en se basant sur des considérations thermochimiques, que « le bicarbonate représente la limite extrême de la réaction entre l'acide carbonique et l'ammoniaque, employés à équivalents égaux, en présence d'une très grande proportion d'eau » et que, d'autre part, « tout système formé par un mélange de NH_3 , CO_2 , H_2O , tend vers un équilibre qui se produit entre le bicarbonate et le carbonate neutre, l'ammoniaque et l'eau ».

Terres et Weiser (*Z. für Elektrochemie*, 27, p. 177, 1921) ont repris l'étude des cinq sels de Divers ; ils en ont précisé les préparations, les formes cristallines et en ont examiné les conditions d'existence en équilibre avec des solutions aqueuses de teneurs variées en CO_2 et NH_3 .

Je cite encore, quoique n'ayant qu'un rapport plus lointain avec mes expériences :

Sur l'équilibre carbamate-carbonate et la réaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3\text{H}_2$: Wegscheider (*Sitzungsber. d. Wiener Akad.* 125, II b, 1916, 189) et Faurholt (*Z. für anorg. Chemie*, 120, 1921, p. 85) et (*J. Ch. phys.*, t. XXII, n° 1).

Sur la dissociation du carbamate et sa transformation en urée : Matignon et Fréjacques (*Bull. Soc. chim.*, 31, pp. 307 et 394, 1922).

Sur la dissociation des carbonates et bicarbonates alcalins : H. Lescœur (*Ann. Chim. Phys.*, 1892 (6), 25, 423) ; Caven et Sand (*J. of Chem. Soc.*, 1911, 99, 1359 et 1914, 105, 2752).

Propriétés principales des carbonates ammoniacaux.

Je me contente de rappeler ici les propriétés essentielles des divers carbonates ammoniacaux, renvoyant pour le reste aux traités de chimie.

On énumère actuellement cinq composés, qui sont :

le bicarbonate $\text{CO}^3\text{H}\text{NH}^4$ ou $\text{CO}^2, \text{NH}^3, \text{H}^2\text{O}$,

le carbonate neutre $\text{CO}^3(\text{NH}^4)^2$ ou $\text{CO}^2, 2\text{NH}^3, \text{H}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$ crist.

le sesquicarbonate : (2 bicarb., 1 carb. neutre) ou $3\text{CO}^2, 4\text{NH}^3, 3\text{H}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$ crist., nommé aussi carbonate $4/3$,

le carbamate $\text{CO}^2\text{NH}^2\text{NH}^4$ ou $\text{CO}^2, 2\text{NH}^3$,

le carbonate du commerce : (bicarb.-carbamate) ou $2\text{CO}^2, 3\text{NH}^3, \text{H}^2\text{O}$.

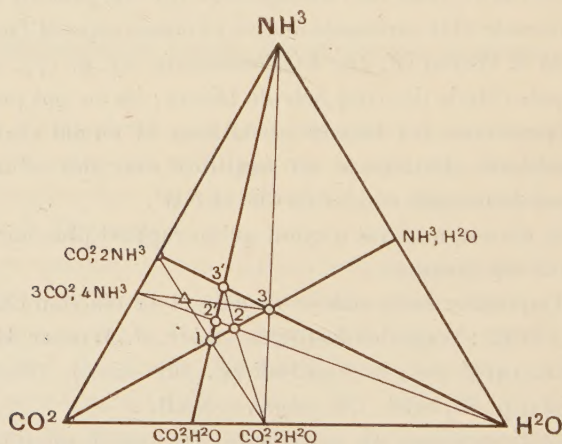


Fig. 1. — Composition des divers carbonates ammoniacaux.

Il est commode d'employer le diagramme triangulaire (fig. 1) qui permet, d'un coup d'œil, de voir les différences de composition de ces sels. Les trois sommets figurent respectivement l'ammoniaque, l'acide carbonique et l'eau.

On indique sur les trois côtés les points correspondant à : CO^2 , $\text{H}^2\text{O} - \text{NH}^3$, $\text{H}^2\text{O} - \text{CO}^2$, 2NH^3 .

a) En joignant par une droite le point $(\text{NH}^3, \text{H}^2\text{O})$ au point (CO^2) , on obtient le lieu des trois premiers sels, la formule étant prise avec eau de cristallisation. On peut en effet remarquer que le rapport $\text{NH}^3/\text{H}^2\text{O}$ y est constant et les écrire :

1^o Bicarbonate 2CO^2 , 2NH^3 , $2\text{H}^2\text{O}$;

2^o Sesquicarbonate $3/2\text{CO}^2$, 2NH^3 , $2\text{H}^2\text{O}$;

3^o Carbonate neutre 1CO^2 , 2NH^3 , $2\text{H}^2\text{O}$.

b) En joignant ensuite le point $(\text{CO}^2, \text{H}^2\text{O})$ au point (NH^3) , on obtient le lieu des trois carbonates précédents, mais la formule étant prise sans eau de cristallisation ; car le rapport $\text{CO}^2/\text{H}^2\text{O}$ est constant et on les écrit :

1^o Bicarbonate CO^2 , H^2O , 1NH^3 ;

2^o Sesquicarbonate CO^2 , H^2O , $4/3\text{NH}^3$;

3^o Carbonate neutre CO^2 , H^2O , 2NH^3 .

c) Enfin, le carbonate neutre, avec ou sans eau de cristallisation, se trouve naturellement sur la droite qui joint le point figuratif du carbamate au point (H^2O) .

On pourra facilement apercevoir sur ce diagramme une foule d'intersections remarquables, permettant de trouver, sans autres données que les trois points initialement déterminés, les lieux du sesquicarbonate et aussi le point figuratif du carbonate du commerce.

Voici quelques propriétés qui seront utilisées ou respectées dans le travail qui suit :

De tous ces sels, le bicarbonate et le carbamate sont les seuls stables à l'air sec, le deuxième ayant, dès la température ordinaire, une tension de dissociation sensible. Les autres sels sont instables, perdent de l'ammoniac et de l'eau et tendent à se transformer en bicarbonate.

Tous les carbonates sont instables en solution dans l'eau.

**Recherches de Berthelot et André
sur la tension du bicarbonate d'ammonium.**

On trouvera ces mémoires dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (103, 665 et 716, 1886). J'ai cru devoir en donner l'essentiel en quelques lignes, car ils ont servi de point de départ à la présente étude.

Berthelot et André ont été conduits à ces recherches par le besoin de connaître la façon dont s'opère le transport de l'ammoniaque dans les eaux naturelles. Il y a de l'ammoniaque dans l'air, le sol, les eaux. Vient-il d'une diffusion entre l'atmosphère et les solutions aqueuses ? Or, le problème est compliqué de ce fait que l'ammoniaque peut se combiner à de nombreux corps, et notamment à l'acide carbonique, qui se rencontre dans toutes les eaux naturelles et à des concentrations plus grandes que celles de l'ammoniaque. Il semblerait donc que le composé qui intervient soit le bicarbonate, dont la formation serait contrebalancée par la tendance de ce dernier à la dissociation, en présence d'une atmosphère gazeuse presque illimitée, ou d'une masse d'eau très considérable.

Ils ont été ainsi conduits à étudier la stabilité du bicarbonate d'ammoniaque, soit à sec, soit en présence d'eau. Les résultats ont été les suivants :

À sec et à la température ordinaire, la tension du bicarbonate n'est pas mesurable, qu'on emploie une méthode statique (chambre barométrique) ou cinétique (courant d'air ou de gaz inerte). Il doit cependant y avoir une tension, puisque, en mettant du bicarbonate sous une cloche avec une capsule d'acide sulfurique, il se forme des cristaux de bisulfate d'ammoniaque.

Au contraire, dès qu'on mouille les cristaux, la tension devient immédiatement considérable. Elle varie avec la quantité d'eau ajoutée. Des expériences faites sur des solutions de bicarbonate, dont l'ammoniaque et l'acide carbonique se

diffusent dans l'eau pure d'une capsule voisine placée sous la même cloche, conduisent à la même constatation.

« En résumé, le rôle des trois composants du sel ammoniacal n'est pas le même dans sa dissociation, le CO_2 et le NH_3 , même en grand excès, n'ayant pas une influence sensible sur la tension du bicarbonate, à la température ordinaire; tandis que l'eau liquide en détermine la décomposition, indépendamment des lois de la dissociation proprement dite du sel, et probablement en raison de ses combinaisons particulières avec le sel ou avec ses composants. »

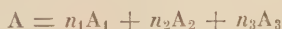
C'est ce « probablement » qu'il s'agit maintenant de remplacer par un oui ou par un non.

Plan de ce travail.

Les résultats déjà connus et que je viens de rappeler font prévoir des équilibres assez complexes.

Les phénomènes qui accompagnent les déplacements d'équilibre chimique, dégagements de chaleur, variations de pression, etc., obéissent à des lois simples, déduites de la thermodynamique. Ces lois peuvent se condenser en ce qu'on a nommé la loi de l'isoéquilibre, dont j'indique l'expression simplifiée relative aux changements de température et de pression, qui, seuls, interviendront dans cette étude :

Soit un composé solide A, dissocié en corps $\text{A}_1\text{A}_2\text{A}_3$ gazeux, suivant l'équation :



et se trouvant en équilibre avec eux à la température T pour des pressions partielles p_1, p_2, p_3 de ces derniers ; si un déplacement d'équilibre met en jeu une quantité de chaleur L (par molécule de A), les pressions partielles subissant des variations dp_1, dp_2, dp_3 , on a :

$$502\text{L} \frac{dT}{T^2} + n_1 \frac{dp_1}{p_1} + n_2 \frac{dp_2}{p_2} + n_3 \frac{dp_3}{p_3} = 0$$

ou :

$$502 \int L \frac{dT}{T^2} + \text{Log } p_1^{n_1} p_2^{n_2} p_3^{n_3} = \text{Cte.}$$

L'importance de cette formule réside dans ce fait qu'une seule donnée expérimentale permet de calculer la constante d'intégration et qu'il devient alors possible de calculer les conditions d'équilibre dans des circonstances quelconques.

Dans le cas où la température est constante, la formule se réduit à la loi d'action de masse.

Pour revenir au bicarbonate d'ammoniaque, si nous examinons le cas qui paraît, au premier abord, le plus simple, la décomposition par la chaleur, on trouve dans les traités que le bicarbonate d'ammoniaque, abandonné à l'air, diminue de poids en gardant sa composition. La phase gazeuse venant de sa dissociation contiendrait ainsi des concentrations moléculaires égales en CO_2 , NH_3 , H_2O . Nous verrons qu'en réalité, si la décomposition s'effectue en vase clos, le problème est plus compliqué, la constitution de la phase gazeuse étant troublée par la condensation d'une partie de la vapeur d'eau.

Dans le cas où l'on mouille les cristaux, la tension de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse se trouve fixée ; et cette eau dissout de l'ammoniaque et un peu d'acide carbonique. En vertu de la loi d'action de masse, l'équilibre se déplace et la pression totale est modifiée.

J'ai poussé l'étude de ces équilibres aussi loin qu'il m'a été possible. Les résultats que j'apporte ne sont pas complets pour plusieurs raisons :

1° La connaissance des pressions partielles demande la détermination de la composition de la phase gazeuse ; or ces analyses sont extrêmement difficiles, d'abord à cause de la petitesse des masses gazeuses produites dans les expériences, et surtout parce que tout prélèvement de gaz, tout changement de pression, amène une modification de l'équilibre ;

2° La pression du mélange gazeux n'atteint sa valeur défi-

nitive qu'au bout d'un temps très long, plusieurs heures au moins, ce qui a faussé plusieurs recherches antérieures et a considérablement ralenti les miennes. Chaque mesure de pression demande de nombreux pointages, et les tableaux de résultats qu'on trouvera plus loin représentent près de 2.000 observations ;

3^o Certains coefficients, notamment les coefficients de solubilité de CO_2 et NH_3 dans une solution de bicarbonate, ne sont pas connus, et j'ai dû me servir de coefficients forfaitaires, en quelque sorte, déduits des valeurs expérimentales trouvées.

Voici le plan de ce travail.

Il s'agit d'étudier en détail la dissociation du bicarbonate par la chaleur d'une part, l'action de l'eau sur le bicarbonate d'autre part. Chacune de ces études a été conduite d'une façon particulière, imposée par la nature très complexe des réactions qui se produisent. Dans l'un comme dans l'autre cas, le phénomène caractéristique observé et mesuré a été la tension du système en vase clos. Je me suis efforcé de dénombrer les facteurs qui ont une influence sur cette pression et d'étudier isolément leur variation.

Ces résultats une fois connus, les courbes et les coefficients numériques une fois déterminés, j'ai cherché à voir si les phénomènes constatés peuvent s'expliquer simplement au moyen des lois connues et à ramener ainsi l'explication de toutes les variations possibles à la connaissance des lois de la mécanique chimique et de quelques constantes déterminées une fois pour toutes.

L'ordre adopté est le suivant ;

PREMIÈRE PARTIE. — Tensions de dissociation à partir du bicarbonate sec.

Chapitre premier. — Expériences.

Chapitre II. — Interprétation des résultats.

DEUXIÈME PARTIE. — Tensions de solutions aqueuses de bicarbonate.

Chapitre premier. — Expériences.

Chapitre II. — Les expériences sur les solutions m'ont conduit à essayer l'influence d'un excès d'ammoniaque sur la tension des solutions de bicarbonate. J'ai pu en tirer d'abord l'explication de certaines irrégularités observées dans le premier cas ; et ensuite quelques renseignements sur la transformation du bicarbonate en carbonate neutre, sur la tension des solutions de carbonate neutre, et aussi sur la variation de solubilité de l'ammoniac dans des solutions de carbonates ammoniacaux.

Chapitre III. — Interprétation des résultats.

CONCLUSION.

PREMIÈRE PARTIE

Décomposition par la chaleur du bicarbonate d'ammoniaque.

CHAPITRE PREMIER

Je rappelle que Berthelot et André avaient établi que, à la température ordinaire, le bicarbonate d'ammoniaque n'a pas de tension mesurable, mais qu'il doit toutefois en exister une, puisqu'une coupelle d'acide sulfurique, mise sous cloche avec du bicarbonate d'ammoniaque, se garnit de cristaux de bisulfate d'ammoniaque.

A ma connaissance, l'étude des tensions du bicarbonate d'ammoniaque en fonction de la température n'avait pas encore été faite. Je l'ai entreprise entre 0° et 60°, température à laquelle, suivant les auteurs, la décomposition devient très rapide, ce qui devait correspondre à une tension égale à la tension atmosphérique.

Comme il était probable que là aussi, et encore plus que dans les équilibres avec l'eau, les vitesses de transformation devaient être très faibles, j'ai résolu d'employer une méthode statique.

I. — Appareil.

L'appareil que j'ai employé est représenté sur la figure 2.

Il s'agissait de réaliser une chambre barométrique qu'on puisse maintenir à température constante jusque vers 60° ; quant au bicarbonate, j'ai préféré le mettre dans un petit récipient à part, ce qui laisse la surface du mercure nette et rend les nettoyages plus faciles. La chambre barométrique

que est d'un diamètre assez grand pour que le mercure qu'elle contient suffise et au delà à remplir le tube manométrique.

Voici comment l'appareil se manœuvre : après l'avoir bien nettoyé, on graisse les robinets et les rodages avec une graisse spéciale, à base de caoutchouc et paraffine, capable de supporter des températures de 50^0 à 60^0 sans devenir trop

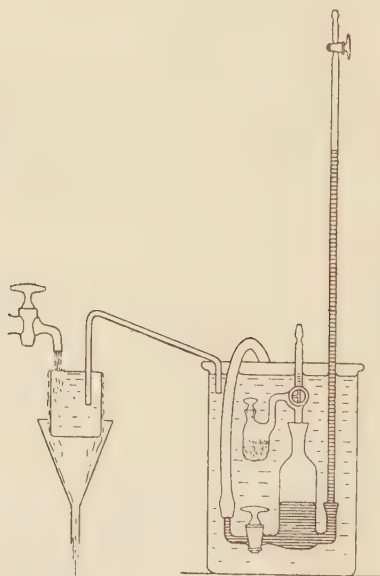


Fig. 2. — Appareil pour la mesure des tensions du bicarbonate d'ammoniaque.

fluide. C'est indispensable, car la pression dans l'appareil est moindre qu'à l'extérieur et l'eau pourrait y entrer. On remplit le petit ballon de bicarbonate et on assemble les pièces. On ajuste le tube de caoutchouc mettant l'appareil en communication avec le réservoir de mercure, mais en laissant ce tube fermé par une pince. Puis, le robinet à trois voies mettant le ballon et la chambre en communication avec l'exté-

rieur, on branche la pompe à huile sur la tubulure et on fait le vide dans tout l'appareil. Au bout d'un certain temps, on laisse le mercure entrer lentement jusqu'en haut de la partie cylindrique du réservoir. On ferme le robinet d'arrivée du mercure, on met le robinet à trois voies dans la position qui fait communiquer le ballon et la chambre, mais non l'extérieur. Il ne reste alors qu'à arrêter la pompe et à la disjoindre. Si les canalisations sont en bon état, on réalise ainsi un vide au dixième de millimètre au moins, ce qui suffit largement.

Thermostat. — L'appareil, fixé sur un support, est plongé dans un thermostat, dont émergent le tuyau en caoutchouc du réservoir de mercure et le tube manométrique. Les corrections de hauteur des colonnes de mercure dues aux différences de température sont insignifiantes.

Le chauffage est fait au gaz ; la régulation, par un régulateur au toluène ordinaire ; l'agitation, au moyen d'un courant d'air comprimé qui vient se dégager au fond du thermostat.

Le seul point un peu délicat a été l'alimentation en eau du thermostat. Car le niveau baisse vite dans un appareil chauffé à 50° ou 60° et un manque de surveillance risque de laisser découvrir le sommet de l'appareil, où le bicarbonate se condense et bouche ensuite les communications. Or, comme les expériences ont duré longtemps, certaines plusieurs jours sans arrêt, il fallait trouver un système d'alimentation automatique assez sûr. Le trop-plein n'était pas indiqué, car il oblige à avoir constamment une arrivée d'eau froide assez considérable dans l'appareil, ce qui trouble le réglage et, en fait, dépassait la puissance de chauffage des brûleurs. J'ai employé le dispositif suivant, représenté sur la figure 2. Le réglage de niveau par trop-plein est réalisé dans un récipient auxiliaire, mis en communication avec le thermostat par un siphon. La seule précaution à prendre est d'incliner

le siphon de manière qu'il ait son point le plus haut du côté du récipient froid. Car il se passe le phénomène suivant : les gaz dissous dans l'eau froide se dégagent au moment où cette eau arrive près du thermostat. Les bulles formées risquent, au bout d'un certain temps, de couper la communication si on les laisse sur place. Tandis qu'en inclinant le tube, elles remontent vers les parties froides, se dissolvent en partie et diminuent de volume considérablement. Il suffit ainsi de purger le siphon une fois par jour, tandis que, quand le point haut se trouve près du thermostat, la communication est coupée en trois ou quatre heures.

Mesures. — Les lectures de pression se font au cathétomètre, à travers la paroi de verre du thermostat, ou directement pour le tube manométrique.

II. — Résultats.

Le tableau suivant donne les pressions trouvées à diverses températures :

t	T	p (cm. Hg)	Log p	$10^3/T$
25,4	298,4	5,9	1,773	3,350
34,2	307,2	12,2	2,499	3,255
40,7	313,7	20,1	2,997	3,185
45,0	318,0	27,75	3,319	3,145
50,0	323,0	39,5	3,672	3,095
56,8	323,8	42,3	3,741	3,090
54,0	327,0	54,15	3,987	3,055
55,8	328,8	61,57	4,116	3,040
59,25	332,25	81,50	4,396	3,010

On trouvera plus loin, figure 5, la courbe des tensions en fonction de la température.

III. — Remarques sur les phénomènes observés.

a) *Durée de l'établissement de l'équilibre.*

Il faut longtemps avant que la pression atteigne sa valeur définitive :

A 60°, 2 h. 30 environ ;

A 50°, 4 h. ;

A 40°, 12 h. ;

A 34°, près de deux jours :

A 25°, 4, 6 jours.

Aux basses températures, on voit que c'est par semaines qu'il faudrait compter.

J'ai fait des expériences avec du bicarbonate en gros cristaux et finement pulvérisé. L'état physique importe peu.

b) *Condensation d'eau.*

Quand on abandonne du bicarbonate d'ammoniaque à l'air libre, il diminue peu à peu de poids en gardant sa composition. On est alors conduit à penser que l'atmosphère gazeuse résultant de la décomposition par la chaleur du bicarbonate a la composition même du bicarbonate, c'est-à-dire que les pressions partielles d'acide carbonique, d'ammoniaque et d'eau sont égales. Si cela était, la pression partielle de l'eau serait donc le tiers de la pression totale. Or, si nous nous rapportons à la figure 5, où sont tracées la courbe des tensions du bicarbonate et la courbe des tensions de la vapeur d'eau, nous constatons que, à partir de 33° environ, le tiers de la tension du bicarbonate est supérieur à la tension maximum de la vapeur d'eau pour la température correspondante.

Il y a donc autre chose qu'une simple sublimation. Effectivement, si l'on examine de près la chambre barométrique, on constate, vers 40° et au-dessus, une condensation d'eau, de plus en plus visible à mesure que la température est plus élevée.

Pour voir de plus près ce qui se passe, j'ai étudié la courbe d'établissement de la pression définitive en fonction du temps, en immergeant brusquement l'appareil dans le thermostat maintenu à la température voulue et en notant à intervalles

fixes la pression atteinte. La figure 3 donne deux courbes, obtenues à 50° et à 59° .

La brisure de ces courbes correspond au commencement de la condensation de l'eau. Avant la brisure, la courbe représente la sublimation à sec du bicarbonate. Après la brisure, l'eau est condensée, dissout de l'ammoniaque, l'équi-

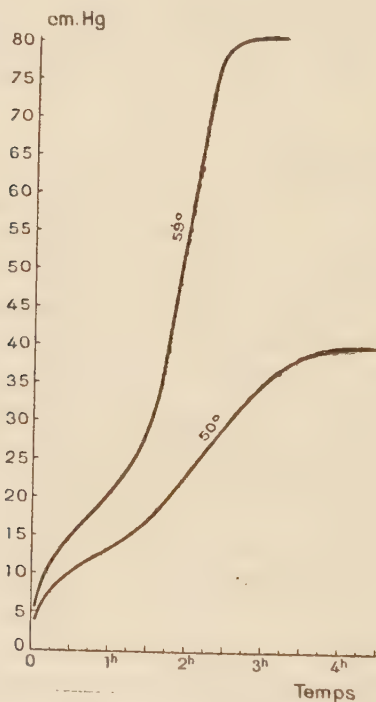


Fig. 3. — Manière dont s'établit la tension du bicarbonate.

libre est rompu et, d'après la loi d'action de masse, la pression partielle d'acide carbonique augmente.

Il a été possible ici, en utilisant une sorte de cloche de volume assez grand, de faire une analyse de la phase gazeuse. L'équilibre une fois obtenu, les gaz étaient balayés

par un courant d'air chaud dans des tubes absorbeurs contenant des solutions titrées d'acide chlorhydrique et de potasse. La variation de poids du premier tube donnait $\text{H}^2\text{O} + \text{NH}^3$; sa variation de titre, NH^3 . Le deuxième tube donnait CO^2 par titrage.

J'ai obtenu, à $59^{\circ}25$, la répartition suivante des pressions partielles, moyenne de plusieurs mesures :

CO^2 .		52
NH^3		32
H^2O		16
		100

Autant qu'on puisse s'en rendre compte, la brisure de la courbe se produit pour une tension dont le tiers est inférieur à la tension de la vapeur d'eau pour la même température. Ceci montrerait que la vapeur d'eau, en présence d'ammoniaque, se condenserait plus facilement, à des pressions plus faibles. Le problème n'a pu être étudié ici.

Enfin, ces constatations montrent que la courbe des tensions du bicarbonate se compose de deux parties : au-dessous de 33° , sublimation du bicarbonate ; au-dessus, action de l'eau. Les deux parties semblent se raccorder insensiblement.

Si, après avoir obtenu l'équilibre à 50° ou 60° , on refroidit brusquement, l'eau se condense en quantité, dissout l'ammoniaque et un peu d'acide carbonique. Il cristallise ainsi des sels tels que le sesquicarbonate et le carbonate du commerce, sur lesquels l'acide carbonique restant agit avec une lenteur extrême. Ceci donne l'explication des phénomènes constatés lors de la distillation des carbonates ammoniacaux.

En résumé :

1° Extrême lenteur des transformations aux basses températures ;

2° Condensation de l'eau modifiant l'équilibre final.

CHAPITRE II

Application de la loi d'action de masse.

Nous savons déjà que la décomposition du bicarbonate tend à se faire suivant la formule :



mais que la composition de la phase gazeuse est troublée par la condensation de la vapeur d'eau.

Il y a deux manières d'envisager les choses :

1^o On peut essayer d'appliquer, par analogie, la formule de la loi d'isoéquilibre correspondant aux sublimations, et voir si l'on peut ainsi représenter et retrouver par le calcul les variations de la pression totale. Les coefficients trouvés n'auront plus de signification précise et, notamment, on ne peut calculer une chaleur de transformation, car il ne s'agit plus d'un phénomène simple ; la décomposition du bicarbonate, la condensation de l'eau, la mise en solution des corps qui se trouvent dans la chambre barométrique interviennent à la fois.

2^o Comme il subsiste un excès de bicarbonate solide, on peut considérer celui-ci comme en équilibre avec sa solution dans l'eau et celle-ci à son tour comme en équilibre avec la phase gazeuse ; ce qui revient, en vertu d'un corollaire du principe d'équivalence, à considérer le bicarbonate solide comme en équilibre avec la phase gazeuse. Si nous connaissons la composition de la phase gazeuse à plusieurs températures (deux suffisent), nous pouvons déterminer la chaleur de transformation, qui doit être celle de formation du bicarbonate solide à partir de ses éléments gazeux.

Nous allons traiter successivement ces deux problèmes.

1° Le premier est résolu immédiatement par la formule simplifiée :

$$\text{Log } P = \frac{A}{T} + B$$

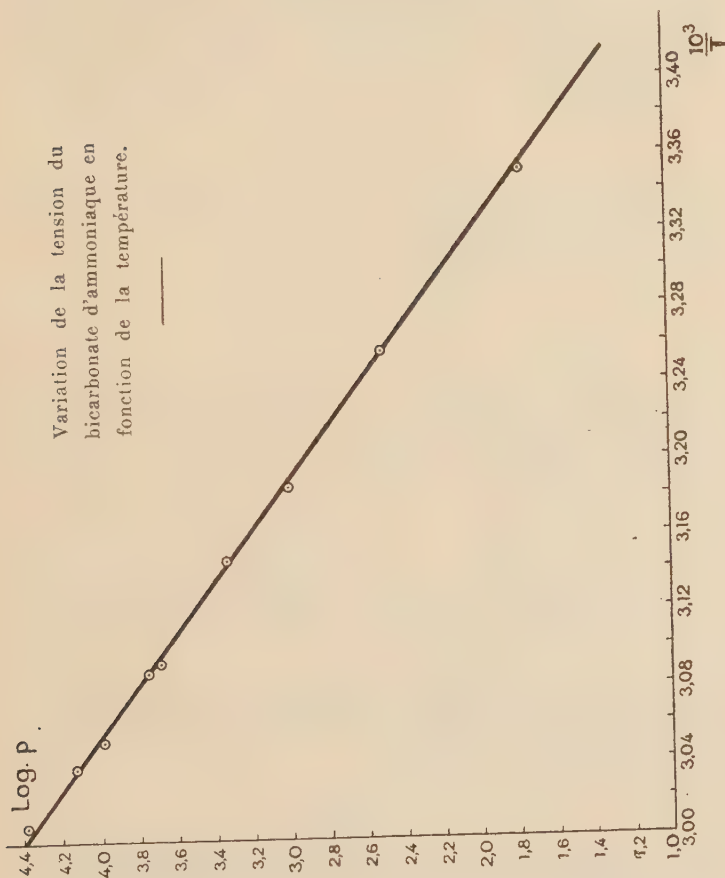


Fig. 4.

où P est la pression totale, T la température absolue, A et B deux constantes.

La figure 4, où l'on a porté en abscisses $10^3/T$ et en ordon-

nées $\text{Log } P$, montre que cette formule suffit à rendre compte des variations trouvées expérimentalement.

En prenant les valeurs de T et de $\text{Log } P$ correspondant à la première et à la dernière expériences, et rectifiant légèrement ces valeurs dans le sens indiqué par la position de la droite moyenne de la figure 4, on trouve les valeurs suivantes pour les constantes :

$$\begin{aligned} A &= -7680 \\ B &= 27,5 \end{aligned}$$

La formule donnant, entre 0^0 et 60^0 , la tension P obtenue en portant, en vase clos et dans le vide, du bicarbonate d'ammoniaque à la température absolue T est :

$$\text{Log } P = 27,5 - \frac{7680}{T}$$

La figure 5 représente les variations de la pression en fonction de la température centigrade. On trouve, par extrapolation au moyen de la formule :

$$\begin{array}{llll} A & 0^0. & . & . & P = 0,52 \text{ cm.} \\ & 15^0. & . & . & P = 2,23 \\ & 20^0. & . & . & P = 3,86 \end{array}$$

2° Le deuxième problème sera traité par la formule :

$$502 \frac{L}{T} + \text{Log } k = C^{\text{te}}$$

dans laquelle L est la chaleur de formation du bicarbonate à partir de CO^2 , NH^3 , H^2O gazeux, k la constante d'équilibre de la loi d'action de masse.

$$k = p_1 p_2 p_3$$

p_1 , p_2 , p_3 étant les pressions partielles de CO^2 , NH^3 , H^2O . Si P est la pression totale, c_1 , c_2 , c_3 les concentrations des précédents gaz, on a aussi :

$$k = c_1 c_2 c_3 P^3.$$

Les inconnues sont L et la constante d'intégration.

a) L'expérience à $59^0,25$ nous donne c_1 , c_2 , c_3 et P . On calcule ainsi $k_{59,25} = 14430$.

b) Dans l'expérience à 25°4, si nous admettons qu'il n'y a pas condensation d'eau, les concentrations sont égales à 1/3. On calcule de même $k_{25,4} = 22,8$.

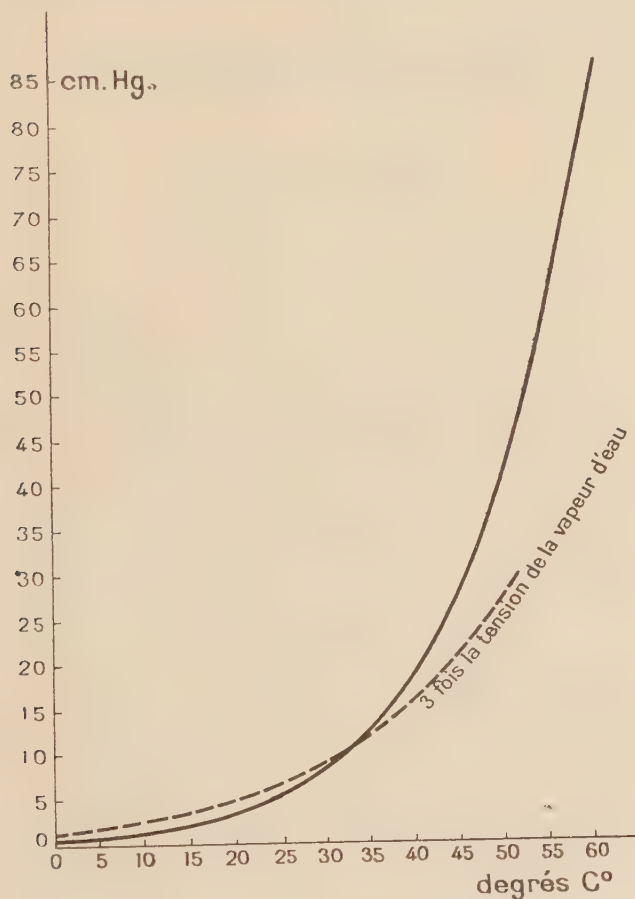


Fig. 5. — Variation de la tension du bicarbonate d'ammoniaque, en fonction de la température.

On a alors deux équations à deux inconnues donnant :

$$L = 38,3 \quad C_{te} = 66,9$$

Or, la chaleur de formation du bicarbonate, calculée au moyen des tables, est 40,5.

L'accord n'est pas mauvais étant donné les difficultés d'analyse et le fait qu'il y a peut-être commencement de condensation à 25°.

Si, inversement, nous prenons $L = 40,5$, nous trouvons, en nous servant de l'expérience à 25°4, la formule :

$$\frac{20 \ 250}{T} + \text{Log } k = 70,98.$$

Au moyen de cette formule, on peut calculer les valeurs de k à 20°, 25° et 30° :

A 20°	$k = 6,5$
25°	$k = 20,7$
30°	$k = 63,5$

Nous utiliserons ces valeurs dans la 2^e Partie.

DEUXIÈME PARTIE

LES TENSIONS DES SOLUTIONS AQUEUSES DE BICARBONATE D'AMMONIAQUE

CHAPITRE PREMIER

I. — Expériences préliminaires.

a) *Tubes barométriques.*

J'ai commencé par reproduire les expériences de Berthelot et André en employant une série de tubes barométriques plongeant dans une même cuve à mercure. J'introduisais par le bas des petits cristaux de bicarbonate au moyen d'une pince ou des petites quantités d'eau au moyen d'une burette coudée. Ce mode d'expérimentation est assez peu pratique, car les substances introduites ont à parcourir une distance égale à toute la hauteur de la colonne de mercure avant d'atteindre la chambre barométrique, de sorte que, malgré les précautions de propreté prises, il reste toujours soit des gouttes d'eau, soit de petits cristaux adhérents le long des parois ; ceci empêche de savoir exactement ce qui se trouve à un moment donné dans la chambre barométrique. En outre, il est presque impossible d'éviter l'entraînement de bulles d'air lors de l'introduction des cristaux de bicarbonate.

Quoi qu'il en soit, ces expériences ont donné les indications suivantes :

- 1° Les équilibres sont extrêmement longs à s'établir
- 2° L'influence des variations de la température est très considérable ;
- 3° Les tensions obtenues varient beaucoup suivant la

quantité d'eau introduite dans la chambre et aussi suivant le volume relatif de la phase gazeuse.

b) *Premier appareil.*

J'ai essayé alors un dispositif permettant d'introduire l'eau directement dans la chambre barométrique et aussi de faire varier le volume de cette chambre. Ce dispositif est représenté sur la figure 6.

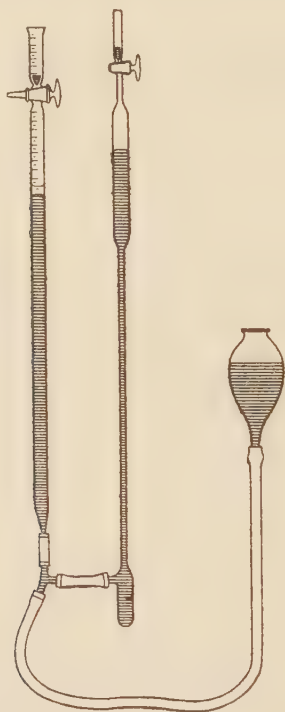


Fig. 6. — Appareil pour l'étude des tensions des solutions.

Il consiste en un tube de 1 m. de long environ et d'un diamètre intérieur tel que 1 cm^3 occupe une hauteur de 1 cm. environ. Il est gradué en cm^3 , sur toute sa longueur. Il se termine en haut par un robinet analogue à ceux des burettes de Bunte, dont l'entonnoir, cylindrique sur une certaine

longueur, est gradué en cm^3 . En bas, il est en communication, par un tube en caoutchouc, avec un réservoir mobile à mercure et avec un tube manométrique.

La chambre barométrique et une certaine longueur de la colonne de mercure peuvent être entourées d'un manchon dans lequel un courant d'eau sert à maintenir la température aussi égale que possible.

Je ne décrirai pas en détail les procédés employés pour introduire le bicarbonate et mettre l'appareil en marche, car ils sont tout à fait analogues aux procédés que je vais décrire plus loin, au sujet de l'appareil définitif.

Je me contenterai d'indiquer que cet appareil a confirmé les résultats obtenus avec les simples tubes barométriques :

Extrême lenteur de l'obtention des équilibres (2 jours), due à l'impossibilité d'une agitation quelconque ;

Influence considérable des variations de température, que le manchon ne suffisait pas à annuler ;

Influence très nette des variations de concentration et du volume de la phase gazeuse.

Dans ces conditions, il devenait indispensable de réaliser un appareil satisfaisant aux conditions suivantes :

1^o Connaissance exacte de la composition des mélanges introduits dans la chambre barométrique ;

2^o Connaissance exacte du volume de cette chambre ;

3^o Maintien à une valeur déterminée du volume de cette chambre pendant tout le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre ;

4^o Possibilité d'agiter la chambre pour hâter les diffusions ;

5^o Mesure commode de la tension atteinte ;

6^o Maintien de la chambre à une température constante.

II. — Appareil définitif.

Il est représenté schématiquement sur la figure 7.

On y retrouve les dispositions essentielles de l'appareil

précédent, avec cette différence que la chambre barométrique, au lieu d'être ménagée à l'extrémité d'un tube rigide, est portée par un tube en caoutchouc, ce qui permet de la sortir du bain à température constante où elle se trouve normalement et de l'agiter. J'ajoute tout de suite que le tube en

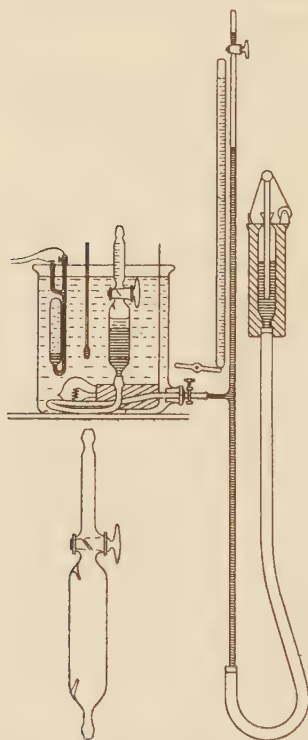


Fig. 7. — Appareil pour l'étude des tensions des solutions de bicarbonate.

caoutchouc, à l'endroit où il sort du bain, est normalement fermé par une pince, de sorte que toute la partie de ce tube qui se trouve à l'air contient, le réservoir étant levé, du mercure à une pression plus grande que la pression atmosphérique ; ceci évite toute introduction de bulles d'air dans

la colonne mercurielle. Le réservoir n'est baissé et la pince desserrée qu'au moment des mesures, qui durent à peine deux minutes. Quand la pression, dans la chambre barométrique, n'atteignait que quelques centimètres de mercure, j'employais une chambre munie d'un robinet à la base, ce qui permettait en temps normal de laisser ce tube en caoutchouc entier sous pression intérieure.

Je vais maintenant décrire les différentes parties de l'appareil, leur fonctionnement, leur fonction et par suite la mesure des différentes grandeurs utiles à connaître.

a) *Mesure du poids de bicarbonate introduit dans la chambre.*

Le bicarbonate, conservé dans un exsiccateur, est pesé au milligramme près dans une capsule. Pour chaque expérience, il en faut généralement 1 g., quelquefois 2 g., de sorte que la précision relative est très largement suffisante, étant donné celle qu'on peut attendre des mesures de volume et de pression.

Le bicarbonate est introduit ensuite dans la chambre barométrique. Cette chambre est un tube en verre Pyrex de 3 cm. de diamètre et de 10 cm. de long environ. Ces dimensions ont été choisies pour éviter les corrections de capillarité et pour avoir, dans le cas de solutions concentrées, des couches de liquide peu épaisses et de surface relativement grande, ce qui accélère les dégagements gazeux et les diffusions et rend l'agitation plus efficace. On introduisait en général 1 gr. de bicarbonate, plus des quantités d'eau variables. La longueur du tube laisse une marge suffisante à la fois pour les variations de dilution et pour les variations du volume de la phase gazeuse.

Le cylindre est effilé en bas et terminé par une tubulure qui s'engage dans le tuyau de caoutchouc du réservoir mobile.

En haut, il est fermé par un robinet à vide surmonté d'un tube gradué de 5 cm³, chaque centimètre cube occupant une

hauteur de 1,5 cm. environ. Ce tube gradué est terminé par une olive qui sert à fixer un large tuyau de caoutchouc à vide mettant l'appareil en communication avec une pompe à huile au moment des opérations de remplissage.

Enfin, deux pointes ont été refoulées en haut et en bas du cylindre ; nous verrons plus loin leur raison d'être.

Voici comment s'opère le remplissage. On introduit la dose de bicarbonate par la tubulure inférieure avec une main en cuivre de dimension convenable. Puis, maintenant la chambre horizontale, le bicarbonate étant rassemblé près du robinet, on ajuste, d'une part le tuyau en caoutchouc qui la met en communication avec le réservoir à mercure et le manomètre, et d'autre part le tuyau de la pompe à vide. La pince étant serrée pour empêcher le mercure de monter, on fait le vide un certain temps pour bien purger d'air, et on laisse monter doucement le mercure en redressant très progressivement l'appareil. On remplit complètement la chambre, en laissant même le mercure monter au-dessus du robinet qu'on ferme ensuite. Il ne reste plus qu'à détacher le tuyau de la pompe et à installer la chambre barométrique bien verticale dans le thermostat, au moyen d'un dispositif d'accrochage approprié.

b) *Mesure de la quantité d'eau introduite.*

L'appareil étant ainsi disposé, on verse dans le tube gradué de l'eau distillée fraîchement bouillie. Le réservoir à mercure étant suffisamment abaissé, on ouvre avec précaution le robinet jusqu'au moment où, tout le mercure étant redescendu dans la chambre, l'eau arrive au ras de l'extrémité inférieure du canal de la bonde. On ferme alors le robinet et, avec un morceau de papier buvard propre taillé en pointe, on prélève un peu d'eau pour faire affleurer exactement au niveau la division supérieure de la graduation, marquée zéro. Il est alors facile d'introduire la quantité d'eau voulue.

Le tube est gradué en dixièmes de centimètre cube.

Comme, pratiquement, on ne peut verser que 4 cm^3 à la fois (car on ne vide jamais complètement le tube supérieur, par crainte d'introduire de l'air), on pourrait être tenté de croire que la quantité d'eau introduite est connue à $2/40$ près. Ce n'est pas exact, car il ne s'agit pas d'estimer à quelle division le niveau s'arrête, mais bien de faire arrêter le niveau à telle division fixée à l'avance. Bien entendu, cet affleurement se fait toujours sur un trait de la graduation et il a été facile de vérifier, en contrôlant les estimations par des lectures au cathétomètre, qu'on peut s'astreindre à réaliser cet affleurement à un dixième de division près (je rappelle que l'intervalle entre deux traits voisins est de $1,5\text{ mm.}$ environ). Par suite, la quantité d'eau introduite est connue à $2/400$ près environ.

c) Mesure du volume de la phase gazeuse.

L'appareil étant garni de bicarbonate et d'eau, on peut, en manœuvrant le réservoir à mercure, donner à la chambre barométrique, à la phase gazeuse, tel volume qu'on voudra, à condition de savoir le mesurer. Le plus simple évidemment est de graduer le tube. Mais comme il a un diamètre de 3 cm. , 1 cm^3 n'occuperait, sur une telle graduation, qu'une hauteur de $1,4\text{ mm.}$ environ. De plus, toute inclinaison du tube fausse immédiatement les lectures de plusieurs centimètres cubes.

Pour résoudre ce problème, j'ai estimé le volume indirectement en mesurant la distance qui sépare la surface libre du liquide d'un repère situé en haut de la chambre. C'est à cela que sert la pointe enfoncée dans la paroi près du robinet. La correspondance entre la grandeur à connaître et la grandeur mesurée s'établit par le jaugeage suivant :

Le tube étant renversé, le robinet en bas, on y introduit diverses quantités de mercure ; à chaque fois on pèse le mercure introduit, et, comme la pointe près du robinet est cachée, on mesure au cathétomètre la distance qui sépare la surface libre du mercure d'une deuxième pointe, auxiliaire,

refoulée près de la tubulure inférieure de la chambre. Connaissant la distance des deux pointes, une simple soustraction donne la distance qui sépare le ménisque de la pointe cachée. On peut ainsi établir une courbe donnant le volume en fonction de la distance de la surface libre du liquide à la pointe supérieure. La figure 8 reproduit la courbe d'étalonnage d'un des appareils employés.

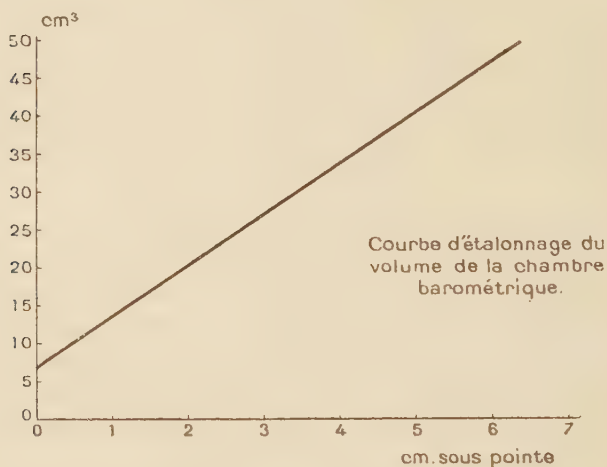


Fig. 8.

Il est facile de se rendre compte que, si l'on a soin d'orienter l'appareil de manière que la pointe se trouve dans le plan diamétral du cylindre perpendiculaire à la ligne de visée, une inclinaison de quelques degrés de l'appareil n'altère pas sensiblement la distance verticale de la pointe au niveau du liquide, à cause de la forme arrondie de cette pointe. L'expérience le vérifie.

Enfin, il faut naturellement s'assurer que la mesure de cette distance verticale n'est pas faussée par des phénomènes de réfraction, l'appareil étant plongé, comme nous le verrons plus loin, dans un vase en verre rempli d'eau.

En résumé, les affleurements sont repérés à $1/10^{\circ}$ de millimètre près ; l'erreur absolue, pour la mesure des volumes, est donc de $0,15 \text{ cm}^3$ environ ; soit, pour un volume de 20 cm^3 , une erreur relative de $1/130$ environ.

d) *Mesure des pressions.*

Pendant tout le temps nécessaire pour que la dissolution se fasse, et que l'équilibre s'établisse, le tube en caoutchouc est fermé par une pince à vis, de manière que le volume de la phase gazeuse demeure immuable malgré la variation progressive de la pression. On vérifie d'ailleurs de temps en temps cette constance par un coup d'œil dans la lunette du cathétomètre installé devant l'appareil.

Pour faire une mesure de pression, on commence par arrêter l'agitation dans le bain du thermostat. Puis on fixe, avec la lunette du cathétomètre, le niveau du mercure dans la chambre barométrique, ou, si c'est plus commode, le niveau du liquide ; on desserre alors légèrement la pince, tout en surveillant le niveau du liquide ; si, à un moment donné, ce niveau commence à se déplacer, on resserre rapidement la pince et on manœuvre le réservoir mobile dans le sens convenable. Quelques tâtonnements suffisent pour équilibrer d'une manière approximative la pression qui règne dans la chambre barométrique. On peut remarquer que cette manière d'opérer est tout à fait identique à celle qu'on emploie pour faire une pesée, lorsqu'on équilibre le poids inconnu par tâtonnements en libérant le fléau pendant le courts instants.

L'équilibre une fois réalisé à vue, on ramène exactement le niveau à la hauteur où il était en se servant de la lunette du cathétomètre. Or, le réservoir mobile est accroché à une courroie qui s'enroule sur un tambour à manivelle muni d'une roue à rochet ; de sorte qu'on ne peut déplacer ce réservoir d'une quantité moindre que celle qui correspond à l'écart de deux dents voisines de la roue dentée. Pour avoir un réglage plus précis, j'ai fait plonger dans le réservoir, qui

est cylindrique et non en forme de poire comme ils le sont généralement, un tube de verre dont on peut régler facilement l'enfoncement au moyen d'une ficelle qui s'attache à un point fixe de la monture, passe sur une gorge à l'extrémité supérieure du tube, et vient s'enrouler sur un petit tambour qui tourne à frottement entre deux supports fixés sur la monture du réservoir. Par ce moyen, en enfonçant plus ou moins le tube de verre, ce qui fait monter ou descendre le niveau du mercure dans le réservoir, on obtient un réglage sensible et délicat.

Ceci fait, on lit la pression en mesurant au cathétomètre la différence de hauteur entre le mercure de la chambre et le mercure du manomètre, corrigée d'une part de la colonne de liquide qui est dans la chambre, et d'autre part de la dépression capillaire dans le tube manométrique, qui a 0,5 cm. de diamètre. Mais le cathétomètre ne sert ici que de lunette horizontale ; sa graduation et son vernier nous sont inutiles. En effet, nous avons vu que le repérage du volume de la phase gazeuse se fait à 1/130 près environ. Les pressions ne peuvent donc être connues avec une précision plus grande et comme nous aurons constamment des pressions variant entre 10 et 100 cm. de mercure, il suffit largement de faire les lectures de hauteurs au millimètre près. A cet effet, une baguette en bois de 1 m. de long, sur laquelle a été collée une graduation en papier quadrillé au millimètre, est fixée sur le socle qui porte le manomètre et le réservoir mobile, mais fixée par deux brides plates, de manière qu'on puisse lui imprimer un déplacement vertical de quelques centimètres au moyen d'un levier convenablement disposé. Pour faire une lecture de pression, on vise avec la lunette le niveau du mercure dans la chambre ; puis on fait tourner horizontalement la lunette jusqu'à ce qu'on aperçoive la graduation dont on amène le zéro en face de la croisée du réticule. La lecture de pression est alors immédiate, soit à vue, soit à la lunette.

Toutes ces opérations, longues à décrire, peuvent se faire en moins de deux minutes, avec un peu d'habitude.

e) *Réglage de la température.*

Toutes les expériences relatives aux solutions de bicarbonate ont été faites à 20°, 25°, 30°. Il s'agissait de maintenir la chambre barométrique à la température choisie avec la plus grande régularité possible.

1. Le chauffage du bain a été réalisé par une lampe électrique de 50 bougies immergée dans le fond du bain. La seule difficulté rencontrée a été de l'isoler convenablement ; je me suis arrêté, après essais, au dispositif suivant, qui permet de laisser la lampe trois ou quatre mois immergée :

Tout d'abord il est nécessaire de passer une couche de vernis (bitume de Judée) à l'endroit du raccord de l'ampoule de verre et du culot métallique. Sinon, l'eau s'y infiltre et détruit l'isolement. L'ampoule et sa douille sont introduites dans un large tube en caoutchouc, qu'on remplit aussi bien que possible de paraffine fondue. Les fils conducteurs, qui se trouvent verticaux dans le bain, sont insérés chacun dans un fin tube de verre et la jonction de ces tubes avec le gros tube de caoutchouc est garnie d'un mastic de paraffine presque fondue qu'on pétrit et qu'on lute énergiquement pendant qu'elle se solidifie. Un lest en plomb maintient l'ampoule au fond du bain.

2. La régulation est indiquée sur le schéma de la figure 9.

Un régulateur à toluène de forme spéciale est muni de deux tiges de fer, l'une fixe, plongeant constamment dans le mercure, l'autre réglable et servant à fermer un circuit électrique quand le mercure vient l'affleurer. Dans le circuit sont un accumulateur et un électro-aimant. Cet électro-aimant peut soulever une fourche qui plonge dans deux godets à mercure et qui constitue un interrupteur sur l'un des fils d'amenée du courant à la lampe. Si la température s'élève trop, le toluène se dilate, le mercure monte dans la branche

du régulateur, le circuit de l'électro-aimant se ferme ; la fourche est soulevée et la lampe s'éteint.

3. L'agitation est réalisée par un agitateur hélicoïdal de Berthelot, mû par une turbine à eau.

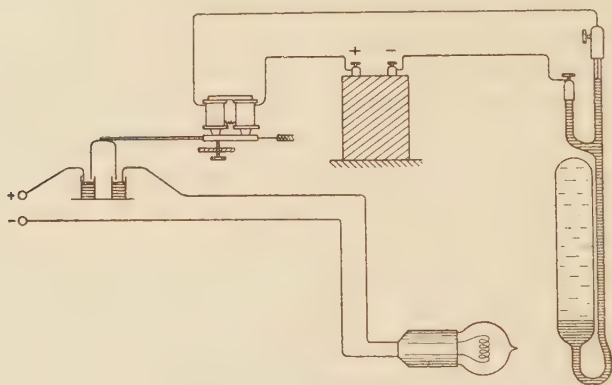


Fig. 9. — Schéma de la régulation de température

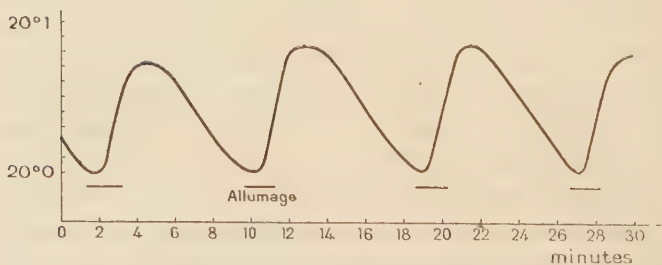


Fig. 10. — Oscillations de la température du thermostat.

On arrive ainsi à régler la température du bain à moins de $1/10^{\circ}$ de degré près. La figure 10 donne la façon dont la température a varié dans le bain pendant un essai du régulateur.

Il reste maintenant à donner les résultats obtenus.

III. — Résultats.

J'ai étudié séparément l'influence des trois facteurs suivants :

- Concentration ;
- Volume relatif de la phase gazeuse ;
- Température.

Tous les équilibres sont longs à obtenir. Même en agitant, il faut attendre trois ou quatre heures et davantage avant que la pression ne varie plus.

Voici, par exemple, une série de mesures faites à 20°, avec 1 g. de bicarbonate et 5 g. d'eau dans la chambre :

11 h. 25	Commencement
11 h. 50	51 cm.
15 h.	75,35
15 h. 20	80,7
15 h. 35	84,85
15 h. 50	88,5
16 h.	88,7
16 h. 20	88,7
17 h.	88,7

1. *Influence de la concentration.*

Pour étudier l'influence d'un facteur, il faut maintenir les autres constants. La température a été de 20°. Mais pour le volume de la phase gazeuse, il faut s'entendre ; on peut le maintenir constant de plusieurs manières, par rapport au poids de bicarbonate introduit dans l'appareil, ou au poids d'eau, ou au poids de solution. J'ai choisi la première manière, qui offre des avantages pratiques, car on peut, pour une même prise de bicarbonate, réaliser plusieurs dilutions, en ajoutant de l'eau. Et j'ai maintenu constant le volume de la phase gazeuse, malgré la variation considérable du volume de la solution. En fait, la connaissance des lois de variation de la tension avec les trois facteurs précités permet, après

coup, de trouver quelle serait la forme des courbes si on avait maintenu, par exemple, le volume gazeux constant par rapport au volume total de la solution. J'avais adopté un peu arbitrairement le premier mode d'opérer et je crois que le hasard m'a favorisé, car la forme linéaire des courbes qu'on obtiendrait dans le deuxième cas aurait, à mon avis, risqué de donner des idées fausses quand il s'est agi d'interpréter les résultats.

Les chiffres donnés dans le tableau sont donc rela-

Cm. d'eau	V = 15 Tension (cm. Hg)	V = 7,3 Tension (cm. Hg)	V = 4,9 Tension (cm. Hg)
0,1	15,1		21
0,2	21		31,2
0,3	26		41,8
0,4	28,8		48
0,5	31,9		51,0
0,6	34		58,4
0,7			58,4
0,8	39,6		61,8
1	44,2	59,9	69,8
1,2	49,0		
1,5	55,7		81,8
2	63,1		91,9
2,1		82,4	
2,5	68,1	88,2	98,5
2,8	71,8		
3	73,8	97	106,8
3,3	77,1		
3,5		102,7	112,3
3,6	80,0		
4	82,5	107	118,0
4,5	83,3	111,2	119,0
5	80,5	106,4	117,1
5,5	76,1		107,5
6	72,1	91	100,5
7	64,3	80	88,9
8	58,1	73,2	79,6
9	54,4	64,9	
10	50,5	60,6	65,9
11		56,0	
12	44,7	52,4	57,7
13		48,8	
14	39,6	46,4	
16			46,2
17	34,1		
20		36,3	38,6

tifs à 1 g. de bicarbonate. Trois séries d'expériences ont été faites, en prenant comme volume de la phase gazeuse, res-

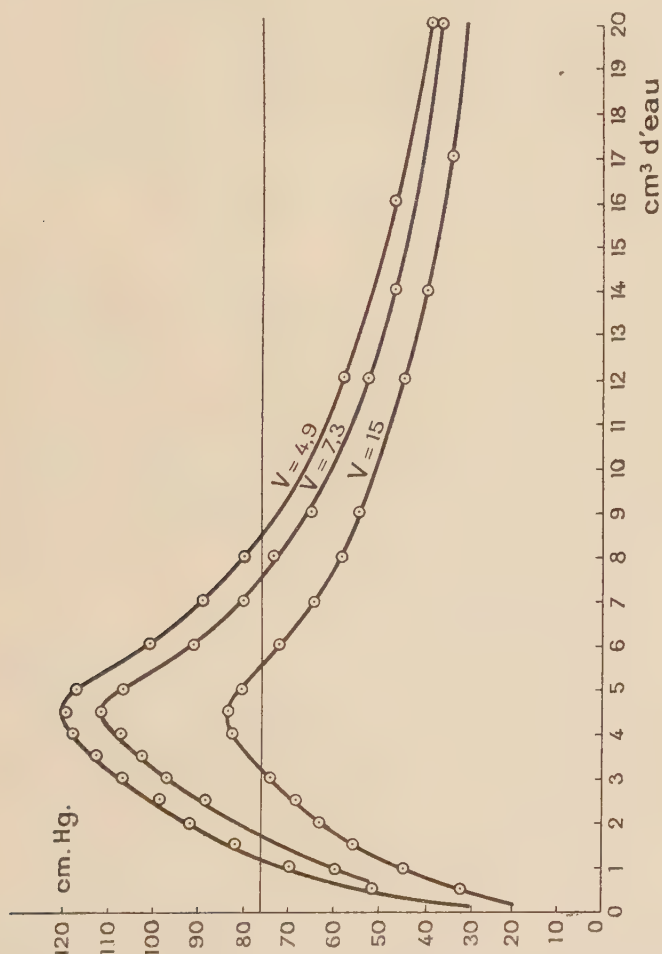


Fig. 11. — Variation de la tension en fonction de la quantité d'eau, à 20°. Poids de bicarbonate = 1 gr.

pectivement 15 — 7,3 — 4,9 cm³. J'ai donné les pressions mesurées, en fonction des quantités d'eau ajoutées.

En portant en abscisses les poids d'eau et en ordonnées les pressions, on obtient les courbes de la figure 11.

La partie ascendante de ces courbes correspond à des systèmes comprenant, outre la phase gazeuse, une solution saturée en présence d'un excès de sel solide ; ou, si on veut, des quantités croissantes de solutions saturées, surmontées d'un volume gazeux fixe. Le point culminant correspond à la disparition de la phase solide. Enfin, la partie descendante est relative à des solutions de plus en plus diluées.

Solubilité du bicarbonate. — L'examen de ces courbes donne une mesure très directe de la solubilité du bicarbonate dans l'eau à 20°. En effet, l'abscisse du point culminant montre que 1 g. de bicarbonate se dissout dans 4,5 g. d'eau. Donc, 100 g. d'eau dissolvent, à 20°, 22,2 g. de bicarbonate.

Dibbits donne 21,0 ; Fedotiev et Koltienov, 21,5 ; Terres et Weiser, 21,2 ; l'écart peut, à mon avis, s'expliquer par ce fait que, quelque précaution qu'on prenne, les dégagements gazeux sont inévitables et faussent les résultats des mesures.

Je donnerai plus loin les solubilités à 25° et 30°.

2. Influence du volume de la phase gazeuse.

J'ai fait deux séries de mesures, l'une avec une solution saturée contenant un petit excès de bicarbonate solide ; l'autre avec une solution un peu plus diluée que la saturation. La quantité de bicarbonate étant toujours de 1 g., j'ai obtenu les résultats suivants :

a) 4,5 g. d'eau.

Vol. libre . . .	4,9	7,3	15	17,5	25,2	35,0	50,4
Tension . . .	118	107	82	74	64,9	59	51

b) 5 g. d'eau.

Vol. libre.	4,9	7,3	10	15	20	30	40	60
Tension .	117	105	95	81	71,5	59,2	52,6	42

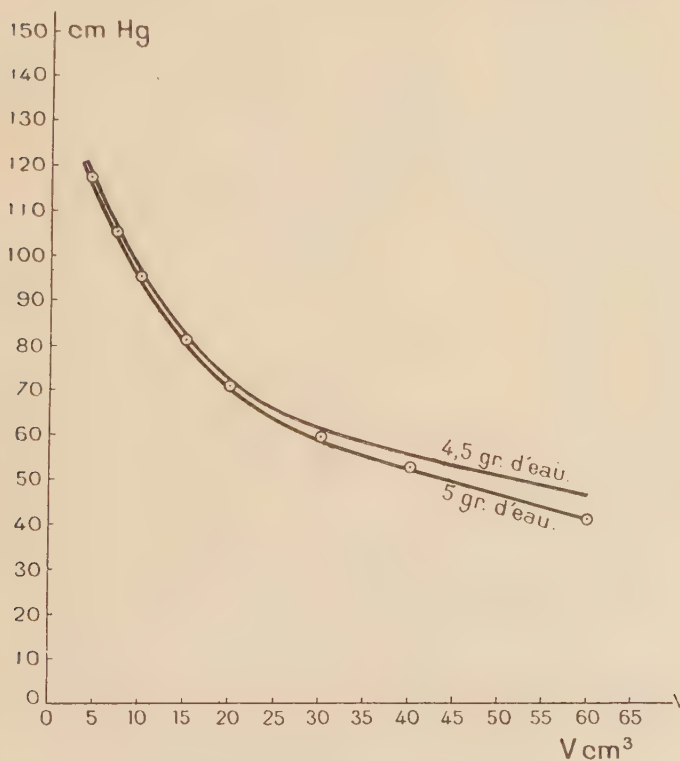


Fig. 12. — Variation de la tension avec le volume de la phase gazeuse, à 20°. Poids de bicarbonate = 1 gr. Poids d'eau = 4,5 gr. et 5 gr.

Les tensions sont toujours mesurées en cm. de mercure.

Les courbes correspondantes sont sur la figure 12.

Il est facile de comprendre que la partie ascendante des courbes précédentes et la courbe relative à la solution saturée

sont équivalentes ; car, faire varier le volume libre en maintenant la quantité de solution saturée constante, ou faire varier la quantité de solution saturée en maintenant le volume libre constant, c'est la même chose. On peut retrouver cette concordance point par point, si on veut.

3. Influence de la température.

J'ai fait deux séries de mesures, à 25° et 30°, relatives à l'influence de la concentration, ce qui permet de déterminer la solubilité. La quantité de bicarbonate était de 1 g., le volume de la phase gazeuse de 20 cm³.

Les équilibres s'établissent naturellement plus vite à mesure que l'on opère à des températures plus élevées.

Gr. d'eau	25° Tension	30° Tension
2	71	92,1
3	84,9	110
3,5	90,4	
4	91,5	110
4,5	88,5	
5,2	81,7	
6	73,4	87
8	61,3	74
12	48,0	59
16	40,2	48,7
20	35	42

Mesure de la solubilité.

A 25°, 1 g. de bicarbonate est dissous par 3,9 g. d'eau.

A 30°, par 3,5.

Donc, 100 g. d'eau dissolvent :

A 25°, 25,6 g. (Dibbits : 24,1 ; Fedot. et Kolt. : 24) ;

A 30°, 28,5 g. (Dibbits : 27,1 ; Fedot. et Kolt. : 27) ;

M. Nishiszawa (*Bull. Soc. chim.*, t. 30, 1921, p. 1139), a étudié l'influence de la température sur la tension de solutions saturées de bicarbonate, le volume de la phase gazeuse étant considéré comme négligeable. Il a donné la formule suivante :

$$\text{Log } P = 2,55169 + 0,0499125 \, t - 0,0008515 \, t^2 + 0,00001022 \, t^3$$

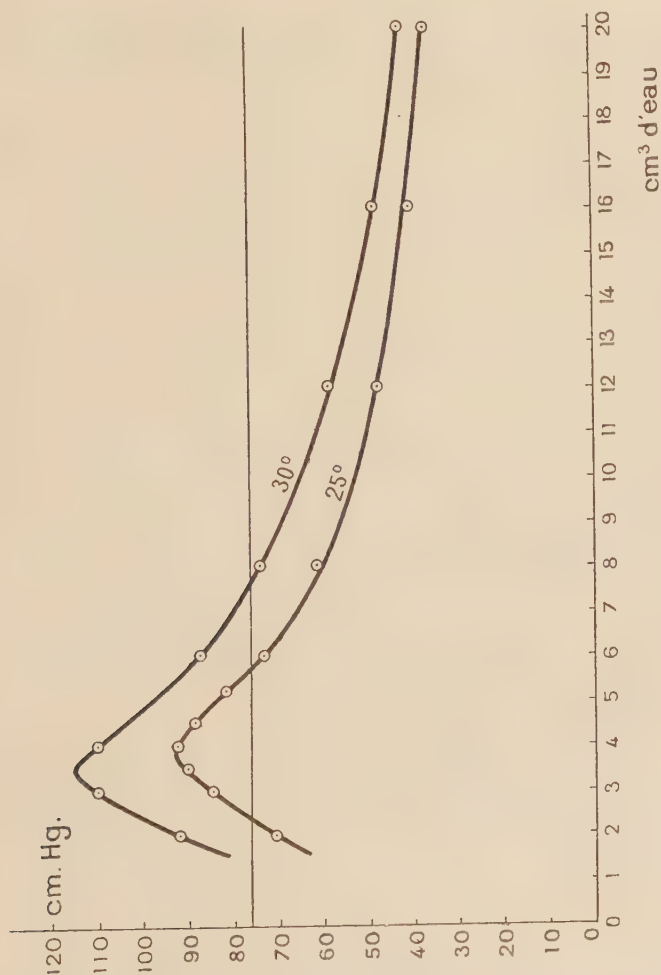


Fig. 13. — Variation de la tension avec la quantité d'eau, à 25° et 30°.
Poids de bicarbonate = 1 gr. ; Volume libre = 20 cm³.

où P est évalué en cm. de mercure et t en degrés centigrades.

Malheureusement, comme nous l'avons vu, c'est précisément dans le cas où le volume libre est petit que la variation

de pression en fonction de ce volume est le plus rapide. Le mot « négligeable » ne peut nous renseigner suffisamment pour que les coefficients donnés aient une valeur générale.

Les résultats déjà acquis montrent que l'action de l'eau est complexe.

D'abord, il est certain que, à la température ordinaire, les vitesses de réaction en solution, quoiqu'encore faibles, sont notablement plus grandes que dans le cas du bicarbonate sec. Mais le rôle de l'eau ne se borne pas à diminuer les résistances passives. Il y a aussi une décomposition partielle du sel : l'eau, avide d'ammoniaque, s'en empare ; l'acide carbonique correspondant, moins soluble, se dégage. Si l'on opère en vase clos, la pression augmente peu à peu et finit pas s'opposer à la décomposition.

Si l'on opère à l'air libre, la décomposition continue et on trouve là l'explication d'une expérience curieuse : une solution de bicarbonate s'évapore peu à peu sans laisser aucun résidu. C'est que le sel se décompose progressivement, la solution se trouvant toujours concentrée par le départ de l'eau et la tension de l'acide carbonique étant ainsi toujours considérable.

Le même phénomène se produit d'ailleurs avec une solution de n'importe quel carbonate ammoniacal.

Je reprendrai ces idées d'une façon plus précise dans le chapitre III.

CHAPITRE II

Influence d'un excès d'ammoniaque sur la tension des solutions aqueuses de bicarbonate.

Cette étude a été inspirée par la nécessité de vérifier certains points qui n'avaient pas paru complètement clairs lors-

que j'ai essayé d'interpréter, au moyen des lois de la mécanique chimique, les résultats de l'étude des solutions de bicarbonate dans l'eau. Ceci dit, je vais exposer d'abord les expériences et leurs résultats. Nous verrons plus loin à quoi les unes et les autres auront servi.

Le problème était le suivant : étant donné une solution de bicarbonate de concentration fixe, étudier l'influence, sur la tension observée, d'additions d'ammoniaque.

I. — Appareil et mode opératoire.

a) *Appareil.*

L'appareil est exactement le même que celui qui a servi à l'étude des solutions de bicarbonate. Toutefois, la chambre barométrique est munie à la base d'un robinet à large voie. Ce robinet peut être manœuvré, même quand l'appareil est dans le thermostat, au moyen d'une tige métallique. Sa raison d'être est la suivante : comme les tensions vont être en général très faibles, une grande partie du tuyau en caoutchouc se trouverait en dépression. En fermant le robinet, on peut au contraire le maintenir entièrement sous pression interne de mercure, en levant convenablement le réservoir. Il n'est en dépression qu'au moment des mesures, qui durent deux minutes au plus. J'ai pu ainsi éviter toute rentrée d'air ou d'eau dans l'appareil.

b) *Préparation des mélanges.*

Au lieu de préparer la solution de bicarbonate et de lui ajouter de l'ammoniaque, il était naturellement tout indiqué de dissoudre le bicarbonate dans une solution ammoniacale de titre donné. Le problème consiste alors à prendre une quantité de ces solutions telle que la quantité d'eau ajoutée demeure constante. Le fait que la densité des solutions ammoniacales varie rapidement avec la concentration a rendu

la solution un peu plus laborieuse qu'il ne semblerait au premier aspect.

La quantité directement accessible à l'expérience est le titre T, qui se mesure avec une solution normale d'acide chlorhydrique, en présence d'hélianthine.

Si P est le o/o d'ammoniaque, en poids, dans la solution, et d la densité, on a :

$$T = \frac{10dP}{17}, \text{ 17 étant la masse moléculaire de NH}_3.$$

Soit une solution de titre T. Nous voulons en prendre un volume tel qu'il renferme 5 g. d'eau, par exemple.

On a :

$$P = \frac{1,7 T}{d}; \text{ o/o d'eau} = 100 - \frac{1,7 T}{d}.$$

Poids total à prendre :

$$\frac{500}{100 - \frac{1,7 T}{d}}.$$

Volume :

$$\frac{500}{100d - 1,7 T}.$$

Le poids d'ammoniaque introduit dans ces conditions sera :

$$\frac{5P}{100 - P} \quad \text{ou} \quad \frac{8,5 T}{100d - 1,7 T}.$$

Il faut donc connaître la variation de d avec P. Elle est donnée dans les tables (Lunge et Wiernick, 1889, — Blanchard et Pushce, *J. Am. Chem. Soc.*, 34 31,2). J'ai traduit ces tables en courbes donnant la variation de d et T avec P, courbes que je ne reproduis pas ici.

Voici un tableau donnant les volumes de solutions à prendre pour 5 g. d'eau à introduire, ainsi que le poids d'ammoniaque introduit en même temps, pour des titres variant de 0 à 12 N.

T	100 d	V (cm ³)	Poids NH ³ (gr.)
1	99,24	5,126	0,041
2	98,52	5,250	0,181
3	97,79	5,394	0,279
4	97,08	5,538	0,379
5	96,37	5,690	0,484
6	95,69	5,849	0,598
7	95,01	6,016	0,713
8	94,35	6,192	0,841
9	93,69	6,379	0,979
10	93,04	6,575	1,121
11	92,43	6,782	1,273
12	91,83	7,000	1,431

II. — Résultats.

Les résultats trouvés sont rassemblés dans le tableau suivant :

Titre N	Vol. de sol. cm ³	Poids de NH ³ gr.	Pression cm. Hg
0,56	5,070	0,05	20,3
0,99	5,125	0,09	9,1
1,42	5,200	0,125	5,2
1,90	5,250	0,17	3,6
2,46	5,350	0,225	3,4
3,05	5,400	0,28	3,8
3,96	5,550	0,37	4,9
5,42	5,750	0,53	7,6
7,10	6,020	0,73	10,8
8,90	6,370	0,97	15,6
10,94	6,770	1,26	22,6

(1 g. de bicarbonate, 5 g. d'eau, phase gazeuse de 20 cm³).

La figure 14 donne la courbe des tensions en fonction du poids d'ammoniaque ajouté. Ce qui frappe immédiatement, c'est la chute extrêmement rapide de tension. Alors que l'eau pure aurait donné, dans les mêmes conditions, une tension de 73 cm. environ, on tombe à quelques centimètres à peine. Ceci peut avoir un intérêt dans certaines industries.

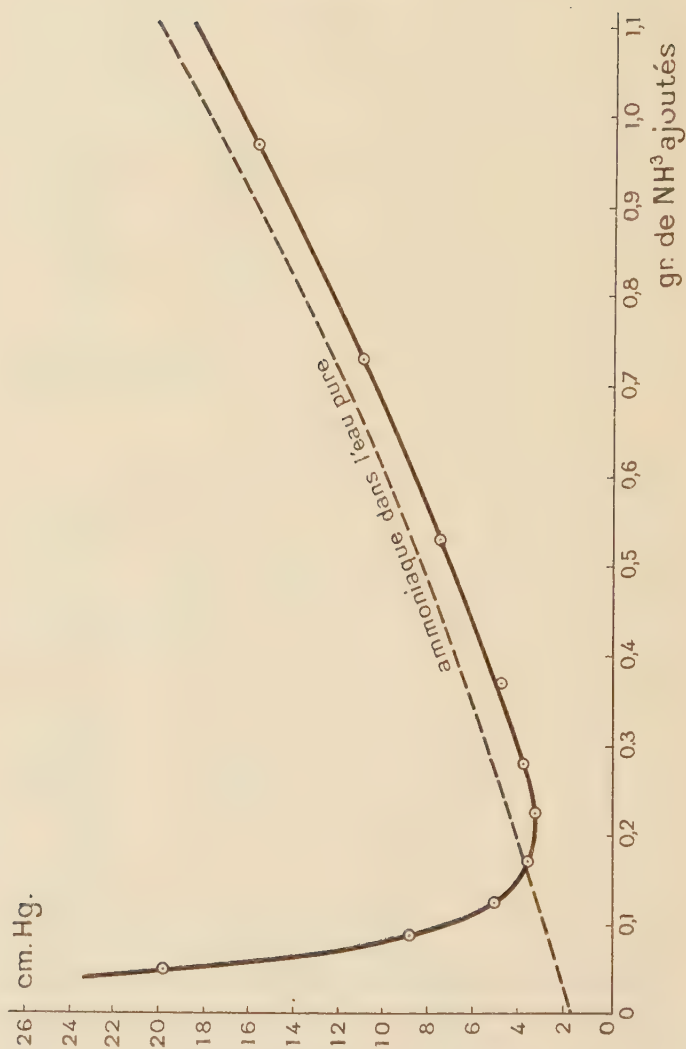


Fig. 14. — Influence d'une addition d'ammoniaque sur la tension des solutions de bicarbonate d'ammoniaque.

Remarques. — Le minimum de tension, 3,3 cm. environ, est obtenu pour une quantité d'ammoniaque de 0,215 g. C'est

la quantité nécessaire pour transformer 1 g. de bicarbonate en carbonate neutre.

La courbe remonte ensuite. J'ai tracé sur le même diagramme la courbe de solubilité de l'ammoniaque dans l'eau pure, d'après Perman (*J. Chem. Soc.*, 79, 718, 1901; 83, 1168, 1903). Il est remarquable que les deux courbes aient tout à fait la même allure. Ceci me semble indiquer que le coefficient de solubilité de l'ammoniaque dans une solution de carbonate d'ammoniaque ne diffère pas beaucoup de ce qu'il est dans l'eau pure.

Enfin, la vitesse de dissolution du bicarbonate varie assez considérablement suivant la concentration en ammoniaque. Elle est grande avant le minimum de la courbe et au voisinage du minimum; le bicarbonate est entièrement dissous en une demi-heure avec violents dégagements de bulles. Puis la vitesse diminue à mesure que la concentration en ammoniaque augmente, le dégagement de bulles finit par n'être plus visible. Pour une concentration correspondant au titre de 10 à 11 N, il faut 1 à 2 jours pour tout dissoudre. Pareille constatation est signalée par Divers.

III. — Conclusions.

De l'examen de cette courbe se dégagent les faits suivants :

1^o La combinaison du bicarbonate et de l'ammoniaque n'est pas totale; ou du moins le carbonate neutre a-t-il, en solution, une tension appréciable; sinon le minimum aurait pour valeur un peu moins que la tension de l'eau pure, soit 1,7 cm.

2^o La phase gazeuse contient de l'acide carbonique en même temps que de l'ammoniaque; car, en faisant varier le volume de la phase gazeuse, on constate que la pression varie en même temps. S'il n'y avait que de l'ammoniaque, la tension resterait à très peu près constante.

C'est tout ce que ce procédé d'investigation peut donner. Je n'ai pu malheureusement faire, sur un volume si petit, de dosages de la composition de la phase gazeuse.

CHAPITRE III

Interprétation des résultats au moyen des lois de la mécanique chimique.

Les résultats expérimentaux obtenus dans l'étude des solutions aqueuses du bicarbonate d'ammoniaque peuvent être coordonnés au moyen d'une formule assez simple. Je me suis servi pour l'établir, d'une part des lois de la mécanique chimique, la loi d'action de masse et la loi de solubilité des gaz, et d'autre part d'un minimum d'hypothèses sur la nature des phénomènes. Aussi bien cette formule ne s'applique-t-elle en toute rigueur qu'au cas où l'on ne trouve dans la solution que du bicarbonate seulement. Nous en avons vu assez pour savoir que, aussitôt que la décomposition se produit, de l'acide carbonique se dégage, et que, par conséquent il reste en solution non plus du bicarbonate pur, mais un mélange un peu plus riche en ammoniaque. L'application des lois de la mécanique chimique à de tels mélanges est encore à faire ; il faudra au préalable trouver le moyen de connaître leur composition.

La formule indiquée plus loin n'est donc exactement valable que dans le cas limite où la décomposition est insensible ; mais il se trouve qu'elle reste encore valable avec une assez grande approximation pour des solutions ayant déjà perdu une quantité considérable d'acide carbonique ; et enfin que l'écart constaté entre le chiffre théorique et le chiffre expérimental a bien le sens qu'on peut prévoir à l'avance. C'est

pourquoi il me semble que ce travail peut être utile en ce qu'il permet de prévoir les tensions de solutions données dans des circonstances données.

Encore quelques remarques.

J'ai admis la loi de Henry pour la solubilité des gaz. C'est vrai pour l'acide carbonique, même à des pressions atteignant une atmosphère. C'est acceptable aussi pour l'ammoniaque aux très faibles pressions, ce qui est le cas.

Deuxièmement, si l'on connaissait les coefficients de solubilité de l'ammoniaque et de l'acide carbonique dans des solutions de bicarbonate, on aurait pu les introduire dans la formule. Mais ils ne sont pas connus et ceci pour la raison suivante : quand des corps rencontrent dans un solvant d'autres corps susceptibles de se combiner avec eux, leur solubilité dans ce solvant paraît altérée du fait des combinaisons qui se produisent. Si on connaît parfaitement la nature et la loi de ces combinaisons, on peut essayer de séparer ces phénomènes les uns des autres et retrouver, en mettant à part la fixation par réaction, la solubilité réelle des corps en question dans le solvant. Cette solubilité ne doit pas différer beaucoup de ce qu'elle est pour chaque corps isolément dans le solvant pur. Mais quand cette séparation est impossible, il faut admettre un coefficient de solubilité apparente, qui ne peut être déterminé que par l'expérience. J'ai dû opérer ainsi, ce qui fait que la formule, théorique jusqu'à un certain point, devient ensuite empirique et que certains coefficients qui y sont calculés au moyen des résultats de l'expérience, n'ont plus qu'une signification forfaitaire.

Nous allons étudier l'équilibre du système tel qu'il est déterminé dans les expériences, c'est-à-dire une phase liquide, avec ou sans excès de solide, surmontée d'une phase gazeuse limitée.

Nous avons vu, dans les calculs relatifs au bicarbonate solide, que, quand il se trouve dans la solution un excès de

sel solide, on peut, en vertu d'un corollaire du principe de l'équivalence, supposer que la phase gazeuse est en équilibre avec le sel solide, la solution ne jouant que le rôle d'intermédiaire, tout en fixant la valeur de la pression partielle de l'eau.

Dans le cas des solutions diluées, ne contenant plus de sel solide en excès, nous allons envisager l'équilibre du bicarbonate avec les produits de sa décomposition, non plus entre corps solides et gazeux, mais entre corps dissous, et supposer que les variations de composition résultant d'un déplacement de l'équilibre sont aussi déterminées par l'équation :



Soient :

q g. le poids d'eau dans la solution ;

ϖ g. le poids de bicarbonate dissous ;

ϖ_1 et ϖ_2 les poids de CO^2 et de NH^3 qui se trouvent, non combinés, dans la solution.

ϖ_1 et ϖ_2 sont en relation avec les pressions partielles p_1 et p_2 de CO^2 et de NH^3 dans la phase gazeuse, et c'est par leur intermédiaire que nous allons remonter à la pression totale. En réalité, à mesure que le bicarbonate se décompose, un certain poids ϖ_3 d'eau est libéré, d'après la formule ci-dessus, et vient s'ajouter à q ; mais, si la décomposition est faible, ϖ_3 est toujours petit devant q et nous supposerons q constant. Pour la même raison, nous supposerons aussi que les variations de ϖ sont négligeables.

Les concentrations, par unité de volume, sont très sensible-ment :

$$c_1 = \frac{\varpi_1}{q} \text{ pour } \text{CO}^2 ; \quad c_2 = \frac{\varpi_2}{q} \text{ pour } \text{NH}^3 ; \quad c_3 = 1 \text{ pour } \text{H}^2\text{O} ;$$

$$c = \frac{\varpi}{q} \text{ pour le bicarbonate,}$$

et la loi d'action de masse s'écrit :

$$c_1 c_2 c_3 = k c^i$$

i étant le coefficient qui intervient ordinairement dans le cas des solutions salines.

c_3 étant constant, on a :

$$\frac{\varpi_1 \varpi_2}{q^2} = k \frac{\varpi^i}{q^i}$$

$$\varpi_1 \varpi_2 = k q^{2-i} \varpi^i$$

Soient p_1 et p_2 les pressions partielles de CO^2 et de NH^3 en cm. de mercure,.

μ_1 et μ_2 le nombre de grammes de CO^2 et de NH^3 dissous par 1 g. de solution sous une pression de 1 cm. de mercure et à la température de l'expérience. Ces coefficients spéciaux de solubilité, commodes ici, se déduisent facilement des coefficients ordinairement usités. On a alors :

$$\varpi_1 = p_1 \mu_1 q$$

$$\varpi_2 = p_2 \mu_2 q$$

et l'équilibre s'écrit :

$$p_1 p_2 \mu_1 \mu_2 q^2 = k q^{2-i} \varpi^i$$

ou

$$(1) \quad p_1 p_2 = K \left(\frac{\pi}{q} \right)^i = \alpha$$

Ceci est une première relation entre p_1 et p_2 .

Nous en aurons une deuxième en remarquant que les quantités totales de CO^2 et de NH^3 qui se trouvent, non combinées, tant dans la solution que dans la phase gazeuse, viennent de la décomposition du bicarbonate ; leurs poids sont donc dans le rapport des masses moléculaires, 44 et 17.

Si V est le volume de la phase gazeuse, en cm^3 , 20° la température, on trouve facilement, tous calculs faits, que le poids de CO^2 dans la phase gazeuse, est :

$$p_1 \cdot 44.55 \cdot 10^{-1} V.$$

Le poids dissous est :

$$p_1 \times \mu_1 \times q.$$

Le poids total :

$$p_1(44.5,5.10^{-7}V + \mu_1q).$$

De même, le poids total d'ammoniaque est :

$$p_2(17.5,5.10^{-7}V + \mu_2q)$$

et la deuxième relation s'écrit :

$$(2) \quad \frac{p_1(44.5,5.10^{-7}V + \mu_1q)}{p_2(17.5,5.10^{-7}V + \mu_2q)} = \frac{44}{17}$$

(1) et (2) donnent :

$$p_1^2 = a \frac{44.17.5,5.10^{-7}V + 44 \mu_2q}{44.17.5,5.10^{-7}V + 17 \mu_1q}$$

$$p_2^2 = a \frac{44.17.5,5.10^{-7}V + 17 \mu_1q}{44.17.5,5.10^{-7}V + 44 \mu_2q}$$

Posons :

$$a = \frac{10^7 \mu_2}{17.5,5}$$

$$b = \frac{10^7 \mu_1}{44.5,5}$$

On aura :

$$p_1 = \sqrt{a} \sqrt{\frac{V + aq}{V + bq}}$$

$$p_2 = \sqrt{a} \sqrt{\frac{V + bq}{V + aq}}$$

Pour avoir la pression totale, il faut ajouter la pression partielle de l'eau. A 20°, elle est de 1,751 cm. pour l'eau pure. L'abaissement de tension dû à la présence de corps dissous ne la porte pas au-dessous de 1,67 cm. pour les concentrations les plus fortes. Nous prendrons dans tous les cas 1,7 cm., l'erreur commise n'entrant pas en ligne de compte devant les autres erreurs possibles.

La pression totale a donc pour expression, à 20° :

$$P = 1,7 + \sqrt{K} \left(\frac{\sigma}{q} \right)^{\frac{i}{2}} \left[\sqrt{\frac{V + aq}{V + bq}} + \sqrt{\frac{V + bq}{V + aq}} \right]$$

C'est tout ce que la théorie peut donner.

¹⁰ Nous allons d'abord simplifier cette formule et, pour cela, chercher à nous rendre compte de la valeur relative de ses différents termes.

Si le solvant était de l'eau pure, on pourrait trouver facilement, par un calcul que je ne reproduis pas, les valeurs suivantes pour μ_1 et μ_2 , à 20° :

$$\begin{aligned}\mu_1 &= 2,113 \cdot 10^{-5} \\ \mu_2 &= 17 \cdot 10^{-5}\end{aligned}$$

et l'on aurait :

$$\begin{aligned}a &= 1817 \\ b &= 0,874\end{aligned}$$

Il est certain que les combinaisons qui se produisent entre CO_2 , NH_3 et le bicarbonate augmentent la solubilité apparente, de sorte que a et b sont plus grands que les valeurs indiquées ici. Or, q varie de 0 à 20, V de 0 à 60, dans les expériences faites. V est, dans tous les cas, négligeable devant aq et le deuxième radical est négligeable devant le premier; la formule devient ainsi :

$$P = 1,7 + \sqrt{\bar{K}} \left(\frac{\pi}{q} \right)^{\frac{i}{2}} \sqrt{\frac{aq}{V + bq}}$$

²⁰ i est inconnu. J'ai fait quelques mesures cryoscopiques dans le but d'en déterminer au moins une valeur approchée et j'ai trouvé ainsi des valeurs variant entre 1,4 et 1,55. Mais l'état moléculaire des solutions de bicarbonate est inconnu, attendu que ce sel se décompose et que l'on trouve du bicarbonate, du carbonate neutre et de l'ammoniaque dans l'eau. Ne pouvant accorder de crédit aux valeurs ainsi déterminées, j'ai préféré opérer plus directement.

Il suffit, en effet, d'étudier, en s'appuyant sur les résultats expérimentaux trouvés, comment varie ($P - 1,7$) en fonction de π .

Reportons-nous aux courbes de la figure II. Prenons un point quelconque sur une des courbes, par exemple :

$$V = 4,9 \quad q = 5 \quad \pi = 1 \quad P = 112$$

Nous allons prendre, sur les autres courbes, des points tels que la quantité d'eau soit à 5 comme le volume V est à 4,9 ; on a ainsi le tableau :

$V = 4,9$	$q = 5$	$\varpi = 1$	$P = 112$
$V = 7,3$	$q = 7,45$	$\varpi = 1$	$P = 77$
$V = 15$	$q = 15,3$	$\varpi = 1$	$P = 37$

Si nous ramenons les volumes à 4,9 la pression ne change pas si q et ϖ sont réduits semblablement, ce qui donne :

$V = 4,9$	$q = 5$	$\varpi = 1$	$P = 112$
$V = 4,9$	$q = 5$	$\varpi = 0,67$	$P = 77$
$V = 4,9$	$q = 5$	$\varpi = 0,327$	$P = 37$

Et l'on a, pour le rapport $(P - 1,7)/\varpi$, les valeurs :

$$110,3 \qquad 114 \qquad 111$$

Ce rapport peut être considéré comme constant, aux erreurs d'expérience près, ce qui conduit à prendre pour i la valeur 2.

La formule devient :

$$P = 1,7 + \sqrt{K} \frac{\varpi}{q} \sqrt{\frac{aq}{V + bq}}$$

ou :

$$P = 1,7 + \varpi \frac{\sqrt{aK}}{\sqrt{q(V + bq)}}$$

Deux expériences suffisent, à chaque température, pour déterminer b et aK . On trouve ainsi les valeurs numériques et les formules pratiques suivantes :

$$A \ 20^0 \qquad P = 1,7 + \frac{797 \varpi}{\sqrt{q(V + 0,94 q)}}$$

$$A \ 25^0 \qquad P = 2,4 + \frac{886 \varpi}{\sqrt{q(V + 0,85 q)}}$$

$$A \ 30^0 \qquad P = 3,2 + \frac{1040 \varpi}{\sqrt{q(V + 0,685 q)}}$$

Valeur de la formule. — Les tableaux suivants donnent les valeurs de P calculées, en regard des valeurs trouvées

par l'expérience. L'écart atteint exceptionnellement 10 o/o et reste toujours notablement plus faible.

TABLEAU I

$t = 20^{\circ}$, $q = 5$, V variable.

V	P calc.	P expérim.
4,9	116,9	117
10	94,8	95
15	81,9	81,4
20	73,5	71,5
30	62,3	59,2
40	55,1	52,6
60	46,1	41,8

TABLEAU II

$t = 20^{\circ}$, q variable, diverses valeurs de V .

q	$V = 4,9$		$V = 7,3$		$V = 15$	
	P calc.	P exp.	P calc.	P exp.	P calc.	P exp.
5	116,9	117	104,7	105	82,1	80,5
6	101,7	100	92,4	91	73,6	71,5
10	68,4	66,2	63,5	60,5	52,8	50,5
15	49,0	49	46,3	44	39,9	38,0

TABLEAU III

$V = 20$, q variable, diverses températures.

q	$t = 25^{\circ}$		$t = 30^{\circ}$	
	P calc.	P exp.	P calc.	P exp.
5	82,9	83	97,5	97
6	74,6	73,4	89,8	87
10	55,0	53,5	66,7	65,5
15	42,4	42,5	52,0	51
20	35	35	42	42

Les constantes ont été calculées au moyen des expériences marquées en italique.

On voit nettement, d'après les chiffres du premier tableau, que l'écart augmente avec V et que les chiffres calculés sont plus grands que les chiffres trouvés. Cela tient à ce que la décomposition du bicarbonate augmente avec V ; on se trouve avoir ainsi des solutions contenant, non plus du bicarbonate, mais un mélange un peu plus riche en ammoniacque. Or, nous avons vu que toute addition d'ammoniacque fait baisser la pression.

Pour la variation avec q , l'écart doit venir de ce que i est probablement un peu plus grand que 2. Il sera dans tous les cas prudent de ne se servir de la formule que dans les limites où elle a été établie et vérifiée expérimentalement.

Usages de la formule.

1^o Calcul de la solubilité du bicarbonate.

En dehors des problèmes ordinaires de calcul de la pression dans des conditions données, la formule permet, au moyen de trois mesures de pression convenables, de calculer la solubilité du bicarbonate dans l'eau.

Prenons en effet une courbe de la figure 11. Faisons une mesure de pression avec une quantité d'eau insuffisante pour dissoudre 1 g. de bicarbonate. Puis ajoutons peu à peu assez d'eau pour tout dissoudre. Deux nouvelles mesures de pression nous permettent de calculer la valeur des constantes. Il suffit alors de porter ces valeurs dans la formule générale, de donner à P , V , q , les valeurs qu'ils avaient dans la première expérience et de résoudre par rapport à ω . On saura ainsi combien q grammes d'eau dissolvent de bicarbonate, ce qui résout la question.

C'est ainsi que l'on a trouvé que 100 g. d'eau dissolvent :

A 20 ^o .		22,2 g. de bicarbonate.	
A 25 ^o .		25,6 »	»
A 30 ^o .		28,5 »	»

2° Solubilité de CO_2 et de NH_3 .

Nous connaissons par expérience la valeur du produit aK et de b .

Tout d'abord, nous avons posé b proportionnel à μ_2 . En comparant les valeurs qu'aurait eues b dans le cas de l'eau pure comme solvant avec les valeurs trouvées, on aura une idée du changement de solubilité. Je ne refais pas ici les calculs. On trouve :

A 20°	b (eau pure) =	0,874	b trouvé =	0,94
A 25°	»	0,813	»	0,85
A 30°	»	0,755	»	0,685

Pour a , le problème est un peu plus compliqué. Il faut d'abord calculer K .

La formule que nous venons d'établir est naturellement valable dans le cas des solutions saturées ; nous savons que, dans ce cas, tout se ramène à l'équilibre du solide et de la phase gazeuse et que, par conséquent, la constante de la loi d'action de masse exprimant le produit des pressions partielles a la même valeur, soit qu'on la calcule au moyen de la formule relative au bicarbonate sec, soit que l'on parte de la formule précédente.

Nous avons calculé, à la fin de la première partie, les valeurs de cette constante k à 20°, 25°, 30°, et nous avons trouvé :

A 20°	$k = p_1 p_2 p_3 =$	6,5
A 25°	»	20,75
A 30°	»	63,53

Or, dans le cas des solutions, on a :

p_3 = tension maximum de la vapeur d'eau

$$p_1 p_2 = K \frac{\sigma^2}{q^2}$$

$\frac{q}{\sigma}$ est connu pour les solutions saturées à 20°, 25°, 30°. On obtient facilement les valeurs de K suivantes :

A 20°		$K = 77,3$
A 25°		$K = 131,3$
A 30°		$K = 243$

D'où les valeurs de a que je mets en regard des valeurs correspondant à l'eau pure :

A 20°	a (eau pure) =	1 817	a trouvé =	8 200
A 25°	"	1 361	"	6 000
A 30°	"	1 076	"	4 460

3° Autre façon de représenter la variation de la pression avec la concentration.

On voit sur la formule générale et on peut vérifier au moyen des courbes déjà tracées que, si on maintient V/q constant, la pression est une fonction linéaire de ϖ . Cette constatation permet de représenter très simplement les résultats des expériences de la manière suivante (figure 15).

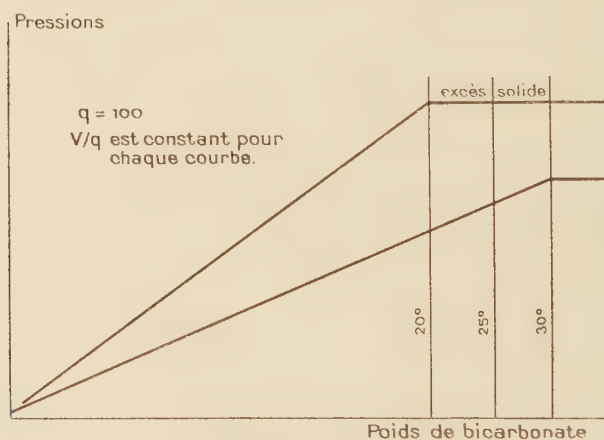


Fig. 15. — Variations de la pression des solutions de bicarbonate avec la concentration et la température.

On porte en abscisses les poids de bicarbonate qui se trouvent dans le mélange ; en ordonnées, les pressions. On peut toujours transformer les conditions de l'expérience, par une proportion, de manière à ramener à 100 g. la quantité d'eau dans l'appareil. Si nous opérons à 20°, par exemple, et si V/q demeure constant, la variation de P en fonction de ϖ est représentée par deux droites, l'une issue du point (0 — 1,7)

et inclinée, l'autre horizontale, et se coupant en un point situé sur la droite verticale d'abscisse 22,2. Ces deux droites correspondent respectivement à une phase liquide sans excès solide et à une phase liquide avec excès solide.

Pour diverses valeurs de V , on aura un faisceau de droites issues du point (0 — 1,7). Pour diverses températures, la droite verticale se déplacera suivant les variations de solubilité du bicarbonate.

Conclusion.

J'ai apporté dans cette étude un certain nombre de résultats numériques relatifs :

1° A l'action de la chaleur sur le bicarbonate d'ammoniaque ;

2° A l'action de l'eau sur ce bicarbonate ;

3° A l'action de l'ammoniaque sur le bicarbonate en présence d'eau.

Ces résultats permettent de préciser la nature des transformations du bicarbonate sous l'action de ces divers agents.

La chaleur provoque la décomposition du bicarbonate. A l'air libre, il diminue de poids sans changer de composition. En vase clos, et vers 33°, il arrive un moment où, la tension partielle de la vapeur d'eau atteignant sa valeur maximum, celle-ci se condense. Il y a alors un déplacement d'équilibre, la tension partielle d'acide carbonique augmentant considérablement. Un phénomène analogue se produit dans la distillation des carbonates ammoniacaux ; un refroidissement brusque amène une condensation d'eau et, par la suite, la cristallisation de produits moins carbonatés que le bicarbonate.

L'eau agit sur le bicarbonate, non pas à la façon d'un solvant ordinaire, mais comme un réactif dont l'affinité pour

l'ammoniaque est grande. Il y a donc décomposition du bicarbonate et libération de l'acide carbonique. Si l'on opère en vase clos, la décomposition se poursuit jusqu'à ce que la pression de l'acide carbonique finisse par atteindre une valeur telle que la quantité maintenue en solution empêche la réaction de se poursuivre. Cette pression est déterminée par la concentration de la solution, le volume relatif de la phase gazeuse et la température. Elle peut atteindre des valeurs considérables, dépassant une atmosphère. Si l'on opère à l'air libre, l'acide carbonique se dégage peu à peu et la solution s'assèche sans qu'il y ait cristallisation d'aucun composé.

Enfin, l'addition d'ammoniaque aux solutions de bicarbonate abaisse énormément la tension. Le minimum, quelques centimètres de mercure, est obtenu pour une composition voisine de celle du carbonate neutre.

D'autre part, j'ai appliqué à ces différents équilibres les lois de la mécanique chimique.

Pour le bicarbonate sec, la loi de l'isoéquilibre rend compte des variations de la pression en fonction de la température, soit qu'on envisage le phénomène globalement, soit qu'on en isole l'équilibre du bicarbonate avec ses constituants gazeux.

Dans le cas des solutions, la loi d'action de masse, combinée avec la loi de solubilité des gaz, permet d'aboutir à une formule représentant les variations de la pression avec le volume libre et avec la concentration. Cette formule est obtenue en envisageant l'équilibre du bicarbonate avec ses constituants à l'état dissous.

Les coefficients qui interviennent dans cette formule sont déterminés au moyen des résultats de l'expérience ; ils peuvent être rattachés, dans le cas des solutions saturées, aux valeurs numériques trouvées dans l'étude de l'équilibre du bicarbonate sec, et cette unification donne en même temps quelques indications sur la solubilité apparente de l'acide carbonique et de l'ammoniaque dans les solutions de bicarbonate d'ammoniaque.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
But de ce travail	1
Historique de l'étude des carbonates ammoniacaux	2
Propriétés principales des carbonates ammoniacaux	4
Recherches de Berthelot et André sur la tension du bicarbonate d'ammoniaque	6
Plan de ce travail	7
PREMIÈRE PARTIE. — Décomposition par la chaleur du bicarbonate d'ammoniaque	11
<i>Chapitre premier.</i> — Expériences	11
1. Appareil	11
2. Résultats.	14
3. Remarques sur les phénomènes observés.	14
<i>Chapitre II.</i> — Application de la loi d'action de masse.	18
DEUXIÈME PARTIE. — Tensions des solutions aqueuses de bicarbonate d'ammoniaque	23
<i>Chapitre premier.</i> — Expériences	23
1. Expériences préliminaires	23
2. Appareil définitif	25
3. Résultats.	35
<i>Chapitre II.</i> — Influence d'un excès d'ammoniaque	42
1. Appareil et mode opératoire	43
2. Résultats.	45
3. Conclusions.	47
<i>Chapitre III.</i> — Interprétation des résultats au moyen des lois de la mécanique chimique	48
Etablissement de la formule.	49
Valeur de la formule	54
Usages de la formule	56
CONCLUSION	59

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Sur le deuxième principe
de la thermodynamique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 11 Juillet 1925.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

